

Thèse de Doctorat

Espérance S. SENGAKIESSE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Ecole des
Mines de Nantes*

Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans

Discipline : Energétique, thermique, combustion

Spécialité : Génie des procédés

Laboratoire : Génie des Procédés-Environnement-Agroalimentaire (GEPEA)

Soutenue le 02 avril 2013

École doctorale : Sciences pour l'Ingénieur-Géosciences-Architecture (SPIGA)

Thèse N° 2013EMNA0069

Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermochimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction)

Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore)

JURY

Rapporteurs :	M. Karim ALLAF, M. Frédéric MARIAS,	Professeur d'Université, Université de La Rochelle Professeur d'Université, Université de Pau
Examineurs :	M. Jean-Félix DURASTANTI, M. Abdellah ARHALIAS, M. Sid-Ahmed REZZOUG,	Professeur d'Université, Université de Paris-Est Créteil Professeur d'Université, Université de Nantes Maître de conférences HDR, Université de La Rochelle
Invité :	M. Christophe BELLONCLE,	Maître de conférences, Ecole Supérieure du Bois
Directeur de Thèse :	M. Mohand TAZEROUT,	Professeur d'Université, Ecole des Mines de Nantes
Co-encadrant :	M. Khaled LOUBAR,	Maître assistant, Ecole des Mines de Nantes

*Je dédie ces travaux à mes chers parents, mon époux Tristan
et ma fille chérie Loïs.*

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à mon Père Éternel, pour ce travail de longue haleine qu'il m'a aidé à mener jusqu'à son terme.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de mon savoir faire.

Ces travaux de thèse n'auraient jamais été menés sans l'ingéniosité de mon directeur de thèse, Mohand Tazerout. Il a su donner une orientation très riche à ces travaux. Je vous remercie Monsieur, de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans votre équipe. Merci pour votre confiance et votre rigueur qui ont fait que je donne du meilleur de moi tout au long de ces trois ans. Je ne peux évoquer ces travaux sans parler de mon encadrant Khaled Loubar. En débutant cette thèse, ma grande frayeur était de manquer d'un encadrement et de perdre pied au moment où j'aurai eu le plus besoin de soutien. Au terme de ce travail, je peux dire que j'ai eu un encadrant mais bien plus encore, un collègue. La possibilité que tu m'as donnée d'exprimer mes attentes dans ce travail, me réjouissent. Je suis convaincue que tu encadreras beaucoup d'autres après moi avec autant de rigueur, de perspicacité et d'amabilité.

Je remercie Christophe Belloncle pour son co-encadrement et pour tout le travail mené ensemble. Ta force de proposition et ta disponibilité m'ont été d'une grande aide. Mes remerciements vont aussi à Mark Irle et à toute son équipe de l'Ecole Supérieure du Bois particulièrement à Amine Bouslamti pour son enthousiasme et son professionnalisme.

Mes remerciements s'adressent également à Maria Paraschiv dont l'implication a eu un grand impact dans la valorisation de mes travaux de recherche. J'espère de tout cœur que nos chemins se rencontreront à nouveau. Tu es spéciale.

Merci à Katy Perrigaud et Yves Andres pour leur collaboration dans l'élaboration des méthodologies d'analyses de mes travaux. Mes remerciements à Laurence Lecoq, Dominique Briand et Claire Gérente pour leur sollicitude. Sans oublier ma chère Marie-Laure Lefebvre pour sa bonne humeur.

Je salue le dévouement et le savoir faire de l'équipe des techniciens du laboratoire du département systèmes énergétiques et environnement (DSEE) sans lesquels, ces travaux n'auraient pas été aussi riches en analyses et en expérimentations.

Mon épanouissement au DSEE n'aurait pas été aussi formidable sans Pascal, Daniel, Vanessa, Audrey, Séverine, Christian, Luisa, Olivier, Carolina, Younes, Gidéon et tous mes collègues doctorants dont la liste est longue. Merci à vous tous.

Je n'oublie pas Véro et Caro nos aimables restauratrices ainsi que toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mon épanouissement à l'Ecole des Mines de Nantes.

Je veux terminer en adressant tout d'abord mes remerciements à mon époux. Ces trois ans de thèse sont nos trois ans de mariage riches en émotion et en changements avec la naissance de notre petite chérie Loïs. Ton soutien inconditionnel et ton amour à toutes épreuves témoignent de l'homme exceptionnel que tu es. Enfin, merci à mes parents, mes frères et sœurs pour leur amour et pour les valeurs qu'ils m'ont transmises.

Bibliographie de l'auteur

Kinata S.E., Loubar K., Paraschiv M., Belloncle C., Tazerout M., 2012, *Combination of pyrolysis and hydroliquefaction of CCB-treated wood for energy recovery: Optimization and products characterization*, **Bioresource Technology**, **118**, p.315-322.

Kinata S.E., Loubar K., Bouslamti A., Belloncle C., Tazerout M., 2012, *Influence of impregnation method on metal retention of CCB-treated wood in slow pyrolysis process*, **Journal of Hazardous Materials**, **233-234**, p.172-176.

Résumé et mots-clés

Les déchets de bois traités représentent 27% du gisement des déchets dangereux en France. Ces déchets sont incinérés dans des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Néanmoins, leur incinération nécessite des équipements robustes et coûteux pour le lavage des gaz et des fumées toxiques. Dans ce contexte, le présent travail a pour objectif d'élaborer et de mettre en œuvre d'autres voies de valorisation énergétique des déchets de bois traités par des procédés thermochimiques. Pour cela, les procédés de pyrolyse et d'hydroliquéfaction ont été mis en œuvre principalement pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore) qui représentent 8750 tonnes/an en France. Le bois imprégné de sels de CCB dans nos laboratoires conformément au traitement industriel, a été étudié afin de maîtriser le bilan des métaux dans les différents produits de pyrolyse et d'hydroliquéfaction. Une étude préliminaire de son comportement thermique a été menée par analyse thermogravimétrique dans le but de déterminer l'intervalle de température effectif à sa dégradation massique. Dans cet intervalle de température, les paramètres expérimentaux de pyrolyse lente ont été optimisés pour piéger les métaux dans le charbon. Par la suite, une étude paramétrique par la méthode des plans d'expérience a été réalisée pour la conversion du charbon en bio-huile. De plus, l'optimisation de l'hydroliquéfaction pour la conversion du bois traité en bio-huile a été effectuée. Les résultats montrent que les métaux initialement présents dans le bois traité sont répartis entre la bio-huile et le coke quelle que soit la voie de valorisation énergétique empruntée (hydroliquéfaction/pyrolyse+hydroliquéfaction). Cependant la bio-huile présente des caractéristiques proches de celles des biodiesels. L'utilisation de catalyseur au cours de l'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse améliore non seulement la qualité de la bio-huile mais aussi le bilan d'énergie sur le procédé.

Mots clés : CCB, bois traité, hydroliquéfaction, pyrolyse, ATG, catalyseurs.

Abstract and keywords

The amount of treated-wood waste was estimated to 27% of the deposit of hazardous waste in France. These wastes are incinerated in special incineration plants “installations classées pour la protection de l’environnement”. However, incineration produces harmful residues and contaminated gases released into the atmosphere inevitably. In this context, this work aims to develop and implement other ways of energy recovery from treated-wood waste using thermo-chemical processes. For this, the pyrolysis and hydroliquefaction processes were performed for energy recovery from CCB- treated wood waste (copper-chromium-boron) representing 8750 t / year in France. Natural wood were impregnated with salts of CCB in our laboratories according to industrial processing to control the balance of metals in pyrolysis and hydroliquefaction products. A preliminary study was carried out by thermogravimetric analysis in order to determine the temperature range for effective mass degradation of CCB-treated wood. In this temperature range, the experimental parameters of slow pyrolysis have been optimized to concentrate metals in charcoal. Subsequently, a parametric study was conducted by the method of experimental design for the conversion of coal into bio-oil. In addition, the optimization of the conversion hydroliquefaction treated wood into bio-oil was performed. The results show that the metals initially present in the treated wood are divided between the bio-oil and coke whatever the processes energy recovery used (hydroliquefaction / pyrolysis + hydroliquefaction). However, the immediate characteristics of bio-oil and biodiesel are quite similar. The use of catalyst during charcoal conversion improves the quality of the bio-oil but also the energy balance of the process..

Keywords: CCB, treated wood, hydroliquefaction, pyrolysis, ATG, catalysts

Table des matières

Introduction	25
I. Contexte	25
II. Choix des déchets de bois dangereux.....	26
III. Voies thermochimiques envisagées.....	26
IV. Problématique.....	27
V. Plan d'étude.....	28
Chapitre I : Les déchets de bois traités et les voies thermochimiques de valorisation énergétique.....	31
I. Généralités sur le bois naturel.....	32
I.1. Matériau bois	32
I.2. Composition chimique du bois	34
I.3. Propriétés énergétiques du bois	39
II. Industrie du bois traité.....	40
II.1. Contexte.....	40
II.2. Procédés et produits de préservation du bois.....	40
II.3. Mécanismes réactionnels de fixation des produits de préservation sur le bois	49
III. Déchets de bois traités.....	49
III.1. Règlementation.....	49
III.2. Gisements	50
III.3. Politique de gestion des déchets de bois traités.....	52
IV. Voies de valorisation thermochimique: application aux bois traités	59
IV.1. Combustion	59
IV.2. Gazéification	61
IV.3. Pyrolyse.....	62
IV.4. Liquéfaction	68
V. Conclusions	74
Chapitre II. Matériaux utilisés, méthodologie de préparation et d'analyses.	77
I. La matière première.....	78
I.1. Le bois traité au CCB.....	78
II. Pilotes d'essai et instrumentation	81
II.1. Réacteur de pyrolyse discontinu à lit fixe	81
II.2. Le réacteur de liquéfaction	82
II.2.1. Description de l'installation de liquéfaction.....	82
II. 2.2. Le milieu réactionnel	83

III. Méthodologie d'analyse	86
III.1. Bilan de matière et d'énergie	86
III.2. Techniques d'analyse	88
III.3. Méthodologie des plans d'expériences	97
IV. Conclusion	99
Chapitre III. Etude expérimentale de la pyrolyse lente du bois traité aux sels de CCB	101
I. Caractérisation des échantillons	102
I.1. Analyse élémentaire	102
I.2. Analyse des métaux	102
I.3. Analyse MEB	103
II. Analyse thermogravimétrique.....	104
II.1. Influence du débit d'azote et de la vitesse de chauffe	104
II.2. Analyse thermogravimétrique des bois traités et non traité	106
II.3. Synthèse	111
III. Pyrolyse lente des bois traités et non traité	112
III.1. Influence des produits d'imprégnation	112
III.2. Influence du procédé d'imprégnation	118
III.3. Synthèse	122
IV. Optimisation du procédé de pyrolyse lente du bois traité aux sels de CCB.....	123
IV.1. Optimisation du temps de réaction.....	123
IV.2. Optimisation de la température	125
V. Conclusion.....	132
Chapitre IV : hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB.....	135
I. Production du charbon de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB.....	136
I.1. Rendements des produits de pyrolyse	137
I.2. Caractérisation des produits de pyrolyse	137
I.3. Analyse des métaux dans les produits de pyrolyse	139
II. Hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB	140
II.1. Optimisation du procédé.....	140
II.2. Analyse des produits d'hydroliquéfaction	148
II.3. Protocole expérimental de production de la bio-huile.....	161
II.4. Mise en œuvre du protocole expérimental	163
II.5. Synthèse	172
III. Hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB	173

III.1. Etude paramétrique	173
III.2. Production de la bio-huile	191
III.3. Synthèse	197
IV. Conclusion.....	198
Chapitre V : Hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB.....	201
Démarche expérimentale.....	202
I. Optimisation du procédé.....	202
I.1. Influence de la matière minérale.....	203
I.2. Influence de l'hydrogène	204
I.3. Influence de la nature du solvant	206
I.2. Influence de la température finale de réaction.....	208
I.3. Ratio massique bois traité / tétraline	211
I.4. Tétraline recyclée.....	211
II. Protocole expérimental pour la production de la bio-huile dans les conditions optimales	214
III. Mise en œuvre du protocole expérimental	215
III.1. Caractérisation du bois traité aux sels de CCB	215
III.2. Rendements des produits.....	216
III.3. Analyse des produits	218
III.4. Bilan d'énergie	223
III.5. Bilan des métaux	224
IV. Conclusion.....	225
Conclusions et perspectives	227
Conclusions.....	227
Perspectives	231
Bibliographie.....	233
Abstract.....	234
Résumé	234

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Composition chimique (% en masse) de quelques essences de bois feuillus et de résineux [3]	35
Tableau I. 2. Résumé de la norme NF EN 335-1. Cas d'exposition selon les classes de risques.....	41
Tableau I. 3. Types de formulation de CCA [14].....	45
Tableau I. 4. Formulation typique de CCB [14].....	46
Tableau I. 5. Les déchets industriels dangereux [17]	50
Tableau I. 6. Valeurs limites des métaux dans les panneaux de particules et la pâte à papier établies par l'association EPF (European Panel Federation) [24].....	54
Tableau I. 7. Pourcentage d'extraction obtenu avec l'utilisation	55
Tableau I. 8. Produits majoritaires obtenus par pyrolyse de la biomasse à pression atmosphérique selon Bridgwater [61].....	63
Tableau I. 9. Influence du chrome et du cuivre sur la répartition des produits de pyrolyse du bois selon Fu et al [63].....	65
Tableau I. 10. Rendements des produits de pyrolyse sur le bois traité et non traité [68].....	66
Tableau I. 11. Quelques paramètres influençant la liquéfaction du bois [71]	69
Tableau II. 1. Concentration des métaux dans les différents échantillons de bois traités aux sels métalliques pris séparément.....	79
Tableau II. 2. Concentration des métaux dans les différents échantillons de bois traités aux sels métalliques en mélange.....	80
Tableau II. 3. Catalyseur, solvant et matières premières utilisés pour les expériences de liquéfaction	84
Tableau II. 4. Principales caractéristiques physiques de la tétraline et de l'éthanol.	85
Tableau II. 5. Caractéristiques des catalyseurs.....	86
Tableau II. 6. Pouvoir calorifique des espèces gazeuses présentes dans les gaz de pyrolyse et de liquéfaction	91
Tableau II. 7. Présentation du plan factoriel appliqué au procédé de liquéfaction du charbon du bois traité au CCB.	98
Tableau III. 1. Caractérisation des échantillons de bois	102
Tableau III. 2. Concentration des produits d'imprégnation dans le bois.....	103
Tableau III. 3. Bilans massiques des produits de pyrolyse des bois non traité et traités.	113
Tableau III. 4. Analyse élémentaire des charbons de pyrolyse des bois non traité et traités.....	116
Tableau III. 5. Pouvoir calorifique des produits de pyrolyse du bois non traité et des bois traités	118
Tableau III. 6. Bilan massique des produits de pyrolyse du bois non traité et des bois traité	119

Tableau III. 7. Analyse élémentaire et analyse du pouvoir calorifique des résidus solides et du condensat des bois traités et non traité	120
Tableau III. 8. Taux de rétention moyen du cuivre, du chrome et du bore dans les résidus solides de pyrolyse des bois traités.....	121
Tableau III. 9. Caractérisation chimique des produits de pyrolyse obtenus à 300°C et 30minutes	130
Tableau IV. 1. Rendements massique des produits de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB à 300°C et 30 minutes.....	137
Tableau IV. 2. Caractérisation des produits de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB	138
Tableau IV. 3. Composition chimique moyenne et pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB	139
Tableau IV. 4. Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le charbon de pyrolyse	139
Tableau IV. 5. Optimisation de la pression d'hydrogène d'injection et du ratio charbon/tétraline pour le domaine d'étude paramétrique.....	142
Tableau IV. 6. Domaine de variations des paramètres expérimentaux	143
Tableau IV. 7. Résultats des expériences planifiées pour un temps de séjour de 60 minutes	144
Tableau IV. 8. Pouvoir calorifique des gaz d'hydro liquéfaction du plan d'expériences.....	148
Tableau IV. 9. Composition élémentaire du coke en fonction du temps de séjour	151
Tableau IV. 10. Composition élémentaire du coke en fonction des paramètres opératoires.....	152
Tableau IV. 11. Analyse élémentaire et pouvoir calorifique des produits liquides d'hydroliquéfaction	156
Tableau IV. 12. Caractérisation chimique du charbon et analyse de sa concentration en métaux	163
Tableau IV. 13. Rendement massiques des produits d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB	163
Tableau IV. 14. Analyse élémentaire des produits solides d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB	166
Tableau IV. 15. Concentration des métaux dans les produits solides d'hydroliquéfaction.....	166
Tableau IV. 16. Caractérisation chimique des produits liquides d'hydroliquéfaction	169
Tableau IV. 17. Concentration des métaux dans la bio-huile.....	169
Tableau IV. 18. Bilan d'énergie sur le procédé d'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse bois traité aux sels de CCB.....	170
Tableau IV. 19. Rendements massiques des produits d'hydroliquéfaction des charbons de bois non traité et traité aux sels de CCB	174
Tableau IV. 20. Caractérisation chimique du coke d'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois non traité et du bois traité	175

Tableau IV. 21. Caractérisation de l'huile issue de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité et non traité	176
Tableau IV. 22. Rendements massiques des produits d'hydroliquéfaction du charbon <i>Bt-CCB</i> avec catalyseurs (conditions expérimentale: 1/10-48bars-350°C-30 minutes).....	177
Tableau IV. 23. Pouvoir calorifique inférieur des gaz du charbon de traité aux sels de CCB avec et sans catalyseurs.....	179
Tableau IV. 24. Caractérisation chimique des cokes d'hydroliquéfaction du <i>Bt-CCB</i> obtenus avec catalyseurs	180
Tableau IV. 25. Caractérisation chimique des produits liquides d'hydroliquéfaction obtenue avec catalyseurs	182
Tableau IV. 26. Rendement massique des produits d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité avec et sans Al_2O_3 (1/10-48 bars-350°C- 30 et 60 minutes)	184
Tableau IV. 27. Pouvoir calorifique des gaz issus de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB avec et sans alumine en fonction du temps de séjour.....	186
Tableau IV. 28. Analyse élémentaire du coke d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB avec et sans alumine en fonction du temps de séjour.....	186
Tableau IV. 29. Caractérisation des produits liquides de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB avec et sans alumine en fonction du temps de séjour.....	189
Tableau IV. 30. Rendement des produits d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB avec l'alumine.....	192
Tableau IV. 31. Analyse élémentaire des produits solides d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB en présence de l'alumine	193
Tableau IV. 32. Caractérisation de la bio-huile de l'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB	194
Tableau IV. 33. Concentration des métaux dans le bio-huile.....	194
Tableau IV. 34. Bilan d'énergie sur le procédé d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB	195
Tableau V. 1. Bilan massique des produits	203
Tableau V. 2. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction avec et sans hydrogène.....	205
Tableau V. 3. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction et taux de conversion du bois traité	207
Tableau V. 4. Analyse élémentaire des produits liquides obtenue avec la tétraline et l'éthanol.....	208
Tableau V. 5. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction et taux de conversion du bois traité	209
Tableau V. 6. Caractérisation de l'huile de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB en fonction de la température finale de réaction.....	211

Tableau V. 7. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction et taux de conversion du bois en présence de la tétraline vierge et recyclée.	212
Tableau V. 8. Analyse élémentaire du coke d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB avec la tétraline vierge et la tétraline recyclée.	213
Tableau V. 9. Analyse élémentaire des huiles de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB obtenues avec la tétraline vierge et la tétraline recyclée.....	214
Tableau V. 10. Caractérisation du bois traité aux sels de CCB.....	216
Tableau V. 11. Conditions opératoires de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB pour la production de biocarburant.	216
Tableau V. 12. Rendements des produits d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB aux conditions optimales pour la production de biocarburant.....	216
Tableau V. 13. Analyse élémentaire des produits solides d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB	219
Tableau V. 14. Concentration des métaux dans les produits solides d'hydroliquéfaction	220
Tableau V. 15. Caractérisation de la bio-huile	222
Tableau V. 16. Concentration de métaux dans le biocarburant et la tétraline recyclée.....	223
Tableau V. 17. Bilan d'énergie sur le procédé d'hydroliquéfaction du bois traité.....	224

Liste des figures

Figure I. 1. Coupe transversale schématique d'un tronc d'arbre.....	32
Figure I. 2. Répartition des usages du bois en France [1]	33
Figure I. 3. Formule développée de la cellulose.....	36
Figure I. 4. La structure des monomères des hémicelluloses	37
Figure I. 5. Motifs élémentaires de la lignine- les alcools précurseurs	38
Figure I. 6. Illustration de la démarche de préservation du bois. Le traitement doit être adapté à l'essence du bois.....	41
Figure I. 7. Schéma du mécanisme réactionnel de fixation du CCA sur le bois	49
Figure I. 8. Classification des déchets de bois.....	50
Figure I. 9. Répartition des déchets de bois traités [19]	51
Figure I. 10. Répartition des filières de traitement et d'élimination des déchets industriels dangereux en France [21]	53
Figure I. 11. Schéma représentant les réactions de surface en présence de catalyseur lors de la formation des dioxines [48].	60
Figure I. 12. Principales voies réactionnelles de la gazéification.....	61
Figure I. 13. Evolution de la masse normalisée d'un échantillon de bois d'eucalyptus.....	63
Figure I. 14. Montage expérimental d'une installation de pyrolyse lente selon Helsen et Bulk [68] ...	67
Figure I. 15. Produits issus de la biomasse et leurs utilisations	68
Figure I. 16. Schéma du mécanisme réactionnel de la liquéfaction de la biomasse entre 300°C et 450°C [72]	70
Figure I. 17. Schéma du mécanisme réactionnel de l'hydroliquéfaction de biomasse dans la tétraline en présence de Nickel [71]	72
Figure II. 1. a-échantillon de bois traité au CCB, b- autoclave d'imprégnation du bois du laboratoire Woodenha.....	80
Figure II. 2. a-installation de pyrolyse, b et c- réacteur 1 et 2 de pyrolyse	81
Figure II. 3. Banc d'essai de l'installation de liquéfaction.....	83
Figure II. 4. a-réacteur de liquéfaction, b-sortie des gaz du réacteur	83
Figure II. 5. Structure de la tétraline.....	84
Figure II. 6. Dispositif expérimental de minéralisation.....	95
Figure II. 7. Dispositif de barbotage des gaz.....	96
Figure II. 8. Récapitulatif des méthodes d'analyses appliquées aux solides, aux liquides et aux gaz ..	97
Figure III. 1. Images MEB du bois non traité(a) et du bois traité aux sels de CCB sous pression (b)	103

Figure III. 2. Influence du débit d'azote pour une vitesse de chauffe constante de 10°C/min, a-ATG et b-DTG.....	105
Figure III. 3. Influence de la vitesse de chauffe pour un débit d'azote constant de 20ml/min, a-ATG et b-DTG.....	106
Figure III. 4. Influence des produits d'imprégnation pour une vitesse de chauffe de 50°C/min et un débit d'azote de 20ml/min. a-ATG et b-DTG.....	107
Figure III. 5. Influence du procédé d'imprégnation pour une vitesse de chauffe de 50°C/min et un débit d'azote de 20ml/min. a-ATG et b-DTG	111
Figure III. 6. Profils de température de pyrolyse des bois non traité et traité	113
Figure III. 7. Profils de la composition chimiques des gaz de pyrolyse des bois non traité et traités.	115
Figure III. 8. Profils de température au sein du réacteur lors de la pyrolyse du bois non traité et des bois traités.....	119
Figure III. 9. Rendements des produits de pyrolyse à 300°C et 370°C en fonction des paliers isothermes.....	124
Figure III. 10. Taux de rétention des métaux dans les charbons obtenus à 300°C et 370°C en fonction des paliers isothermes.....	124
Figure III. 11. Rendements des produits de pyrolyse en fonction de la température pour un palier isotherme de 30 minutes	126
Figure III. 12. Concentration de cuivre et de chrome dans le charbon en fonction de la température- analyse par FX	127
Figure III. 13. Taux de rétention des métaux dans le charbon en fonction de la température- analyse par ICP-MS.....	128
Figure III. 14. Corrélation entre ICP-MS et FX sur les analyses du cuivre (a) et du chrome (b) dans le charbon de pyrolyse.....	129
Figure III. 15. Analyse MEB du charbon obtenu par pyrolyse du bois traité aux CCB à 300°C et 30 minutes.....	131
Figure IV. 1. Profil de température et de pression dans le réacteur d'hydroliquéfaction.....	141
Figure IV. 2. Diagramme de Pareto	145
Figure IV. 3. Tendances de l'évolution du taux de conversion du charbon en fonction des paramètres expérimentaux	146
Figure IV. 4. Validation du modèle mathématique	147
Figure IV. 5. Composition chimique du gaz d'hydroliquéfaction correspondants à chaque expérience	149
Figure IV. 6. Evolution des gaz d'hydroliquéfaction du charbon Bt-CCB en fonction du temps de séjour	150

Figure IV. 7. Analyse des métaux par FX. Evolution du taux de rétention du cuivre et du chrome dans le coke en fonction du taux de conversion.....	153
Figure IV. 8. Analyse des métaux par ICP-MS/ Evolution du taux de rétention du cuivre,, du chrome et du bore en fonction du taux de conversion	153
Figure IV. 9. Comparaison entre le charbon et le coke issu de l'expérience 1 (Y=44,60%)	155
Figure IV. 10. a-.Composants chimiques majoritaires de l'huile d'hydroliquéfaction des expériences 1,2,3,4,6 et 9 du plan d'expériences	157
Figure IV. 11. Protocole expérimental adapté à la production de la bio-huile dans les conditions opératoires optimales	162
Figure IV. 12. Tétraline recyclée à gauche et tétraline vierge à droite.....	164
Figure IV. 13. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB aux conditions optimales.....	165
Figure IV. 14. Analyse de la structure des métaux dans le charbon et le coke par microscopie électronique a balayage.....	167
Figure IV. 15. Bilan des métaux sur les produits d'hydroliquéfaction du charbon.....	171
Figure IV. 16. Gaz majoritaires produits de l'hydroliquéfaction du charbon des bois non traité et traité aux sels de CCB.....	174
Figure IV. 17. Composition chimique des gaz majoritaires produits de l'hydroliquéfaction du charbon <i>Bt-CCB</i> avec et sans catalyseurs.....	178
Figure IV. 18. a. Analyse FX. Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le coke d'hydroliquéfaction du charbon de <i>Bt-CCB</i> avec et sans catalyseur	181
Figure IV. 19. Influence du temps de séjour sur le taux de conversion du charbon.....	184
Figure IV. 20. Evolution du pourcentage volumique des espèces gazeuses d'hydroliquéfaction du charbon <i>Bt-CCB</i> avec et sans alumine en fonction du temps de séjour.....	185
Figure IV. 21. Analyse ICP-MS. Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le coke d'hydroliquéfaction du charbon <i>Bt-CCB</i> avec et sans alumine en fonction du temps de séjour	187
Figure IV. 22. Composition chimique de l'huile d'hydroliquéfaction du charbon de <i>Bt-CCB</i> obtenue avec et sans alumine en fonction du temps de séjour	190
Figure IV. 23. Composition moyenne des gaz d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traités aux sels de CCB en présence de l'alumine	192
Figure IV. 24. Bilan des métaux sur les produits d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB en présence de l'alumine.....	196
Figure V. 1. Composition chimique des gaz de liquéfaction.....	204
Figure V. 2. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du bois traité avec et sans hydrogène injectée.....	206

Figure V. 3. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB dans l'éthanol et la tétraline	207
Figure V. 4. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du <i>Bt-CCB</i> en fonction de la température finale de réaction	210
Figure V. 5. Pourcentage volumique des gaz produits au cours de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB dans la tétraline vierge et la tétraline recyclée.	213
Figure V. 6. Protocole expérimental d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB pour la production du biocarburant.....	215
Figure V. 7. Tétraline recyclée à gauche et tétraline vierge à droite	217
Figure V. 8. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB aux conditions optimales	218
Figure V. 9. Analyse MEB du bois traité aux sels de CCB et de son coke d'hydroliquéfaction	221
Figure V. 10. Analyse MEB des particules solides de l'hydroliquéfaction du bois traité.....	222
Figure V. 11. Schéma du bilan des métaux sur l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB aux conditions opératoires optimales.	225

Introduction

I. Contexte

Historiquement, la décharge sauvage a été la première destination des déchets. La méthode était sans conséquence car à cette époque, les déchets étaient biodégradables et inertes. Aujourd'hui, la quantité et la toxicité des déchets industriels et agricoles en hausse constante font de la gestion des déchets, un défi à la fois environnemental et économique. En effet, la production mondiale de déchets va jusqu'à 4 milliards de tonnes par an avec 849 millions de tonnes pour la France. On estime que l'activité économique en France, produit en moyenne 9,1 millions de tonnes de déchets dangereux dont 27% sont des déchets de bois produits exclusivement par la construction¹.

De plus, la réglementation de valorisation des déchets est en forte évolution. La directive cadre 2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets établit la hiérarchie suivante en matière de prévention et de gestion de déchets : 1/prévention, 2/préparation en vue du réemploi, 3/recyclage, 4/ autre valorisation, notamment valorisation énergétique, 5/ élimination.

L'une des voies de valorisation énergétique est la production de biocarburants ²(bioéthanol, biodiesel, bioalgues). Ne sont-ils pas l'énergie de demain? Avec l'envolée des prix du pétrole et en ligne de mire, l'appauvrissement des réserves, la prise de conscience de la dangerosité de gaz à effets de serre et les conflits dans le monde liés à cette matière première, les biocarburants sont une ressource nouvelle en perpétuelle croissance de l'ordre de 13,6% en 2011 dans l'Union Européenne³.

Dans ce contexte, les déchets de bois dangereux présentent un désavantage certain puisque les produits qui lui sont associés (créosote, arsenic, cuivre, chrome, bore,...) sont responsables des gaz polluants au cours de leur valorisation énergétique. A l'heure actuelle, ces déchets sont généralement valorisés par incinération dans des installations classées pour la protection

¹ M. Crosnier. Les quantités de déchets produits et éliminés en France en 2004. Institut Français de l'Environnement. Dossier IFEN N° 12, 2008.

² Carburant produit à partir de la matière organique non fossile, provenant de la biomasse.

³ Energie renouvelable, 09/2009

de l'environnement (ICPE) qui permet de récupérer de l'énergie thermique mais qui génèrent une quantité importante de fumées polluées dont le traitement a un coût important.

Ainsi, ces travaux de thèse, s'inscrivent dans une démarche de développement durable, le but étant d'élaborer un chemin de valorisation énergétique par voie thermochimique afin de réduire la quantité de déchets de bois dangereux et de produire une bio-huile dans le respect de l'environnement. L'approche proposée dans ce travail est de remplacer la biomasse saine par les déchets de bois traités dont le coût nul facilitera la rentabilité du procédé.

II. Choix des déchets de bois dangereux

Les déchets de bois dangereux, sont des bois imprégnés ou traités avec des produits chimiques toxiques et cancérogènes. Parmi les substances chimiques utilisées, on trouve la créosote, le pentachlorophénol et les sels métalliques tels que le CCA (cuivre-chrome-arsenic) et le CCB (cuivre-chrome-bore).

Notre choix s'est orienté vers les déchets de bois traité aux sels de CCB car malgré leur gisement non négligeable (environ 8750 tonnes/an issus essentiellement des poteaux électriques et des traverses de chemin de fer⁴), ils ont été très peu exploités contrairement aux déchets de bois traités aux sels de CCA.

III. Voies thermochimiques envisagées

Les voies thermochimiques envisagées pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités aux sels de CCB sont : la pyrolyse et l'hydroliquéfaction.

La pyrolyse consiste en une dégradation thermochimique en milieu inerte à pression atmosphérique (avec l'évacuation en continu des gaz et des matières volatiles formées). *L'hydroliquéfaction* quant à elle, convertit la matière solide en produits liquides dans un réacteur fermé sous pression d'hydrogène en utilisant un solvant organique. Les gaz et les matières volatiles resteront dans le milieu réactionnel tout au long du processus. Les produits obtenus sont des solides, des produits liquides et des gaz dont les rendements sont variables suivant les conditions opératoires et la nature de la matière première.

⁴ Citée par l'étude du Centre Technique du Bois et de l'Ameublement (CTBA) commandée par l'Ademe (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et remis fin 2005.

Le premier chemin de valorisation énergétique envisagé combine la pyrolyse du bois traité aux sels de CCB et l'hydroliquéfaction du charbon obtenu. L'objectif premier est de maîtriser le procédé de pyrolyse afin de réduire la quantité de déchets en concentrant les sels métalliques (cuivre, chrome, bore) dans une seule phase, la phase solide (le charbon).

Par la suite, afin de valoriser les coproduits de pyrolyse, notamment le charbon de bois qui a le rendement énergétique le plus élevé, l'hydroliquéfaction sur ce dernier a été effectué pour produire de la bio-huile. L'utilisation de quelques catalyseurs permettrait de rentabiliser le procédé en améliorant les conditions opératoires pour la production du biocarburant.

Le deuxième chemin de valorisation énergétique consiste à l'hydroliquéfaction directe du bois traité. A ce titre, le processus a été maîtrisé afin de convertir le bois en bio-huile et dans le même temps de concentrer les métaux dans une seule phase.

IV. Problématique

La mise en œuvre des différents chemins de valorisation énergétique envisagés suscite quelques questions à savoir :

- Faut-il faire des expériences sur les déchets de bois traités ou plutôt sur du bois traité aux sels de CCB dans nos laboratoires?
- Dans ce cas, quel procédé d'imprégnation appliqué?
- Les sels de CCB et le procédé d'imprégnation ont-ils une influence sur le comportement thermique du bois ?
- Pour quelle conditions opératoires de pyrolyse, les métaux (cuivre, chrome, bore) sont-ils piégés dans la phase solide ?
- Quelles sont les conditions opératoires optimales pour la conversion du charbon ou du bois traité en bio-huile ?
- Comment se répartissent les métaux dans les produits d'hydroliquéfaction?
- Quel est le bilan d'énergie sur la production de la bio-huile?
- Et enfin, quelle est la voie de valorisation énergétique la plus appropriée pour aux déchets de bois traités aux CCB ?

V. Plan d'étude

Afin de répondre à cette problématique, ce travail de thèse s'articulera autour de 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la revue bibliographique. Il référence de manière non exhaustive, l'industrie du traitement du bois, les gisements et la gestion actuelle des déchets dangereux et en particulier des déchets de bois traités. En outre, ce chapitre, évoque les différents procédés thermochimiques utilisés pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités avec leur avantage et leurs inconvénients.

Après l'étude bibliographique, le chapitre II présente le matériel utilisé pour la présente étude, des réacteurs du procédé aux appareils d'analyse. Il décrit aussi toute la méthodologie mise en place pour l'imprégnation du bois en laboratoire et le protocole d'analyse des métaux dans les différents produits de réaction (solides, liquides, gazeux). Par ailleurs, toutes les relations de base à l'interprétation des résultats sont données (taux de conversion, taux de rétention, bilan d'énergie, ...).

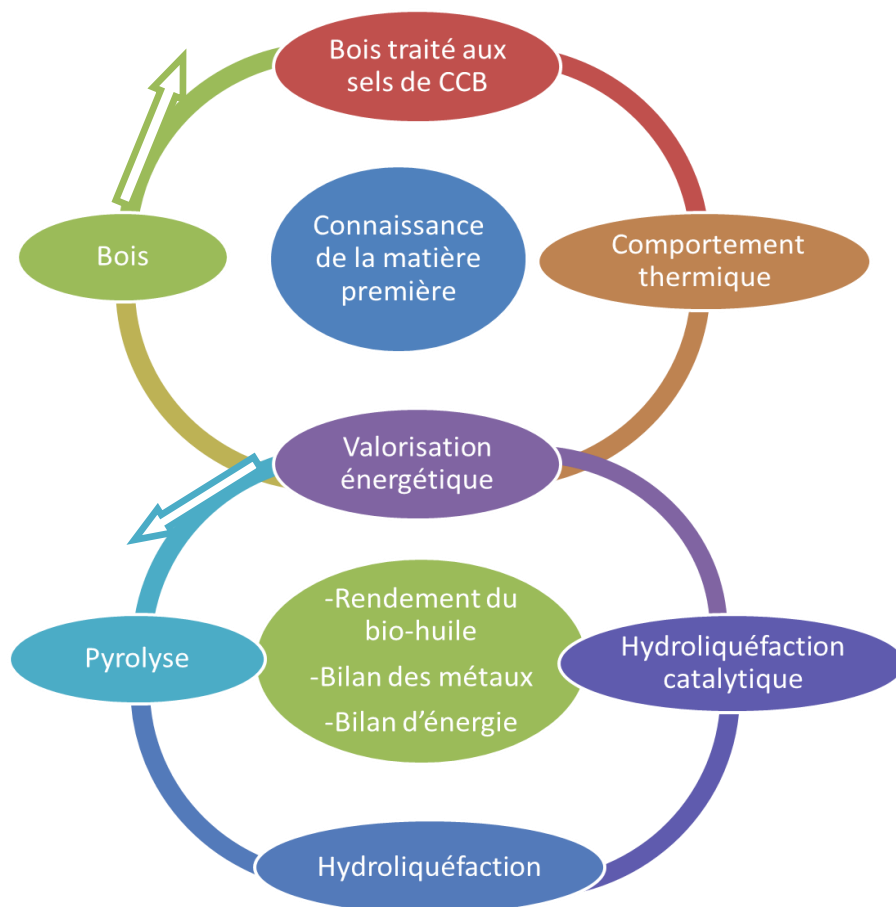
L'étude expérimentale commence avec le chapitre III, pour comprendre le comportement thermique du bois traité par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la pyrolyse à basse température. L'objectif de l'ATG est d'identifier l'intervalle de température approprié à la pyrolyse. L'optimisation des paramètres de cette dernière, apportera des premières réponses à notre problématique.

Le chapitre IV traite de l'hydroliquéfaction avec et sans utilisation de catalyseurs, sur le charbon de bois traités obtenu au cours de la pyrolyse. Une étude paramétrique a été effectuée par la méthode des plans d'expériences. Par la suite, les résultats seront discutés en fonction du rendement en bio-huile, de la répartition des métaux dans les produits et du bilan d'énergie.

Le dernier chapitre expérimental concerne la mise en œuvre du deuxième chemin de valorisation énergétique : l'hydroliquéfaction directe du bois traité. L'optimisation des paramètres expérimentaux a été effectuée pour un rendement maximal en bio-huile et pour une concentration élevée des métaux dans une seule phase. Les résultats seront discutés par rapport à ceux obtenus avec l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité.

En dernier lieu, nous verrons quel est le chemin de valorisation énergétique adéquat aux bois traités. Les conclusions et les perspectives de l'étude seront dressées.

Le schéma ci-dessous synthétise, les lignes directives de nos travaux de recherche.



Lignes directives de la valorisation énergétiques des déchets de bois traités au CCB par la pyrolyse et l'hydroliquéfaction

Chapitre I : Les déchets de bois traités et les voies thermochimiques de valorisation énergétique

Ce chapitre fait une revue des données bibliographiques liées aux déchets de bois traités ainsi qu'à leur gestion. Il vise à proposer une aide décisionnelle afin d'élaborer un procédé de valorisation des déchets de bois traités en biocarburant, répondant à la fois aux exigences environnementales et au marché économique actuel. Pour ce faire, la première partie est consacrée à l'analyse du cycle de vie du déchet de bois traité, depuis la matière première qui le compose jusqu'à son élimination en fin de vie. Ensuite, un aperçu de la littérature sur chaque procédé thermochimique est présenté avec une focalisation particulière sur leur application aux déchets de bois traités. Il en ressort que l'incinération et la pyrolyse sont les procédés actuellement exploités à l'échelle industrielle. Néanmoins, les enjeux économiques et environnementaux liés à l'exploitation de ces procédés rendent les installations industrielles vulnérables. En tenant compte de l'ensemble des avantages et des inconvénients de chaque procédé thermochimique appliqué aux bois traités, notre choix s'est porté sur la pyrolyse et la liquéfaction pour la valorisation des déchets de bois traités en biocarburant.

I. Généralités sur le bois naturel

I.1. Matériau bois

La norme NF B 50-003 définit le bois comme un ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Le bois assure chez l'arbre des fonctions de conduction de sève (eau, sels minéraux, glucides,...), de stockage de nutriments (amidon, polysaccharides...) et de soutien mécanique. Le bois est une matière ligneuse et compacte et aussi un matériau composite naturel. Solide organisé et poreux, le bois se présente comme un ensemble de tissus cellulaires de consistance plus ou moins dure. Il forme la masse principale du tronc d'un arbre.

On distingue deux grands groupes d'arbres : les feuillus (*angiospermes*) et les résineux (conifères ou *gymnosperme*). Les bois des arbres feuillus sont dits 'bois durs' tandis ceux des arbres résineux sont dits 'bois tendres'. Cette différence est essentiellement due aux cellules dont ils sont formés qui dépendent de la saison et des conditions météorologiques. On distingue deux types de bois principaux : l'aubier et le duramen (Figure I.1).

Figure I. 1. Coupe transversale schématique d'un tronc d'arbre

- Pour les résineux, l'aubier est constitué de cellules appelées trachéides longitudinales assurant la conduction et le soutien mécanique et de cellules du parenchyme disposées tangentiellement permettant la distribution radiale des nutriments ainsi que leur stockage. Les feuillus quant à eux sont constitués longitudinalement de fibres et de vaisseaux conduisant les fluides. Ils sont constitués radialement de cellules du parenchyme qui assurent la même fonction que pour les résineux.
- Le duramen situé au centre de la grume, se compose des mêmes cellules que l'aubier mais ces cellules ont subi un processus de différenciation appelé duraminisation. La duraminisation se traduit par un dépôt de lignine supplémentaire sur les parois des cellules ainsi que par la production des composés dits 'extractibles' qui bouchent les pores du bois et lui confèrent selon les essences une durabilité nouvelle vis-à-vis des organismes de dégradation du bois.

La qualité du bois en tant que matériau réside dans ses propriétés d'usage :

- la résistance mécanique lorsque le bois est soumis à des contraintes,
- la stabilité lorsqu'il est soumis à de fortes variabilité d'humidité,
- la durabilité biologique lorsqu'il est exposé à la dégradation fongiques ou aux attaques d'insectes,
- la résistance au feu, les propriétés isolantes ainsi que l'aspect.

En termes d'environnement, socio-économique et économique, le bois est une ressource renouvelable qui présente de nombreux avantages. En France, l'utilisation du bois est répartie comme décrit sur la Figure I.2.

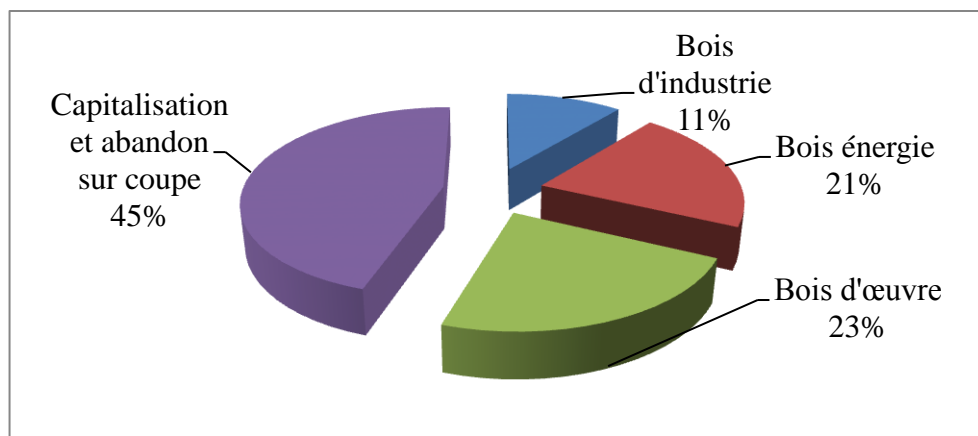
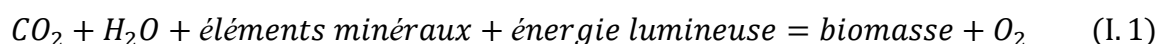


Figure I. 2. Répartition des usages du bois en France [1]

En ce qui concerne le bois énergie, il couvre sous ses différentes formes 4% des besoins énergétiques de la France. Le bois est une source d'énergie renouvelable qui peut se substituer aux énergies fossiles limitées. Cette substitution contribue à la lutte contre le réchauffement climatique en limitant l'effet de serre. Comme tout combustible, son utilisation entraîne le rejet du CO₂, mais à l'inverse des énergies fossiles un équilibre peut s'établir entre le relargage de CO₂ et sa mobilisation pour la croissance du bois [2]. En effet, la formation du bois repose sur le principe de la photosynthèse à l'origine de la croissance des végétaux. La production photosynthétique est décrite sommairement par l'équation (I.1).



I.2. Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est très variable selon l'espèce (résineuse ou feuillue) et la partie de l'arbre dont il est issu. Le bois se compose principalement :

- d'eau,
- de substances macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses, lignine), présentes en quantité abondante dans toutes les espèces,
- et de substances de faible poids moléculaire (extraits, substances minérales) généralement plus spécifiques de certaines espèces de bois.

I.2.1. L'eau dans le bois

L'eau contenue dans le bois peut atteindre 50% de sa masse. On distingue

- l'eau de constitution des molécules ligneuses, liée chimiquement au bois,
- et l'eau d'imprégnation et de capillarité contenue dans les parois cellulaires et les pores du bois. Cette eau est liée au bois par des processus physiques.

L'eau d'imprégnation et de capillarité peut être éliminée par séchage à l'air après une période qui varie avec l'espèce et les conditions opératoires. Seul un étuvage poussé (à environ 100°C) permet de déshydrater complètement le bois. Toutefois l'humidité résiduelle ainsi éliminée est vite reprise après exposition à l'air et s'établit entre 15% et 20%. Il convient alors de se référer au bois sec pour exprimer une composition ou un rendement d'une opération sur le bois [3].

I.2.2. Les substances macromoléculaires

Le bois est composé à plus de 95% de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Les propriétés de chacun de ses constituants vont influencer de manière importante le comportement macroscopique du bois. Il est donc important de les détailler. La teneur en lignine est plus élevée pour les bois de type résineux alors que les bois de type feuillus possèdent plus de carbohydrates et de composés extractibles. Le tableau I.1 ci-dessous présente la composition chimique de quelques essences de bois de types feuillus et de résineux.

Tableau I. 1. Composition chimique (% en masse) de quelques essences de bois feuillus et de résineux [3]

Groupe	Essence	Composition chimique			
		cellulose	hémicelluloses	lignine	extraits
Feuillus	Bouleau	47,0	27,8	22,0	3,2
	Charme	49,9	27,4	19,2	3,5
	Chêne	45,9	21,3	23,5	9,3
	Hêtre	48,9	24,1	23,0	4,0
Résineux	Douglas	53,3	14,1	26,1	6,5
	Épicéa	54,9	13	27,3	4,8
	Pin maritime	42,8	23,2	27,2	6,8
	Pin sylvestre	52,4	15,4	26,9	5,3

I.2.2.1. La cellulose

La cellulose est la substance constitutive de la membrane squelettique des cellules végétales. C'est un sucre, polymère de glucose de formule : $(C_6H_5O_{10})_n$, avec n compris entre 200 et 3000 (Figure I.3). Son degré de polymérisation moyen correspond au nombre de motifs glucopyranoses constituant une chaîne de cellulose. Ce carbohydrate constitue 40% à 45% de la masse anhydre du bois. Bien que sa structure chimique soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrilleuse et partiellement cristalline. Elle est liée aux hémicelluloses et le complexe cellulose-hémicellulose prend le nom d'holocellulose.

La cellulose présente une relative stabilité thermique par le caractère très structuré des fibrilles. La pyrolyse de la cellulose est généralement caractérisée par deux réactions correspondant à une déshydratation et à une dépolymérisation. La première réaction a lieu entre 250°C et 280°C et aboutit à la formation d'un résidu solide intermédiaire (65 à 70%) et de produits volatils (30 à 35%). Au dessus de 280°C, on assiste à la dépolymérisation de la cellulose en lévoglucosane, le principal composé intermédiaire.

Lors de la pyrolyse à basse température (<300°C), le mécanisme de dégradation prédominant de la cellulose est le suivant [4] :

- Scission des chaînes diminuant le degré de polymérisation (150-190°C),

- Apparition des radicaux libres. Ces radicaux entraînent la scission des chaînes, principalement la rupture des liaisons glucidiques et pyranoses,
- Déshydratation de la chaîne en même temps que sa scission,
- Formation des carboxyles et des carbonyles,
- Evolution en faible quantité du monoxyde de carbone (decarbonylation) et du dioxyde de carbone (décarboxylation) dès 150°C-200°C.

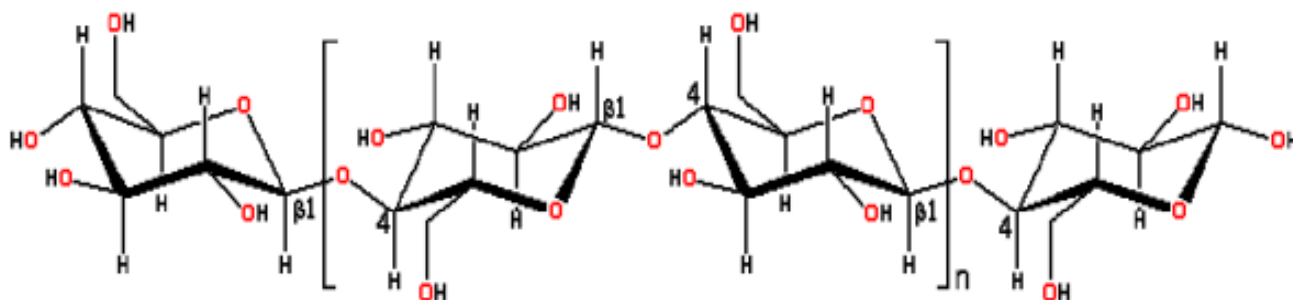


Figure I. 3. Formule développée de la cellulose

I.2.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Leur quantité dans le bois varie de 20% à 30% en masse suivant les essences. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et sont donc assez mal définis. La classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (Figure I.4). Dans leur état naturel, les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. Parmi les hémicelluloses les plus communes de la paroi cellulaire du bois, on trouve les familles des xylanes, les mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose.

De tous les polymères du bois, les hémicelluloses sont les plus instables thermiquement. De faibles différences dans la structure chimique influenceraient de façon significative la décomposition thermique des saccharides. Lors de la pyrolyse à basse température (<300°C) les réactions ci-dessous sont observées [5]:

- les xylanes semblent les plus réactives et seraient très sensibles aux réactions de déshydratation et de dégradation entre 200 et 260°C. Elles sont la principale source de produits volatils (essentiellement les furfurals et l'acétaldéhyde) et jouent un rôle important dans l'initiation et la propagation des réactions de pyrolyse.
- riches en malannes (résineux), la décomposition des hemicelluloses est très rapide dès les basses températures et se prolonge lentement à haute température
- les hémicelluloses riches en galactanes (résineux) subissent une dégradation rapide en deux étapes.

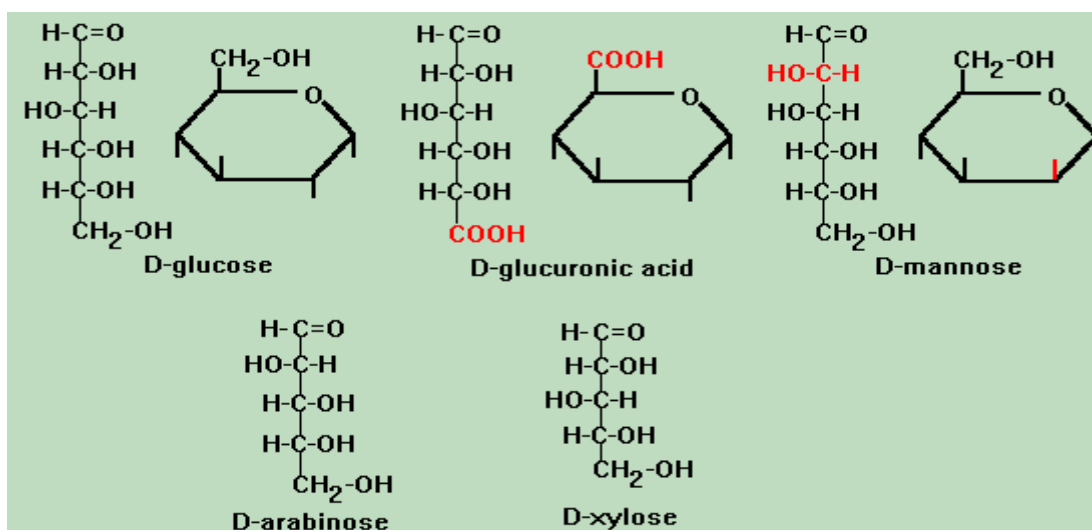


Figure I. 4. La structure des monomères des hémicelluloses

I.2.2.3. La lignine

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle présente une masse moléculaire élevée (en moyenne 5000g/mol à 10000g/mol pour les feuillus et 20000g/mol pour les résineux), une composition et une structure très variables. Sa teneur dans le bois varie de 15% à 30%. La distribution de la lignine dans la paroi cellulaire et sa teneur à différents endroits d'un arbre ne sont pas homogènes. Cette forte variabilité naturelle associée aux variations des méthodes d'analyse rend difficile la représentation de sa structure. La lignine est issue de la polymérisation de trois types d'alcools précurseurs : les alcools p-coumarylique, coniférylique et synapylique représentés sur la Figure I.5 ci-dessous.

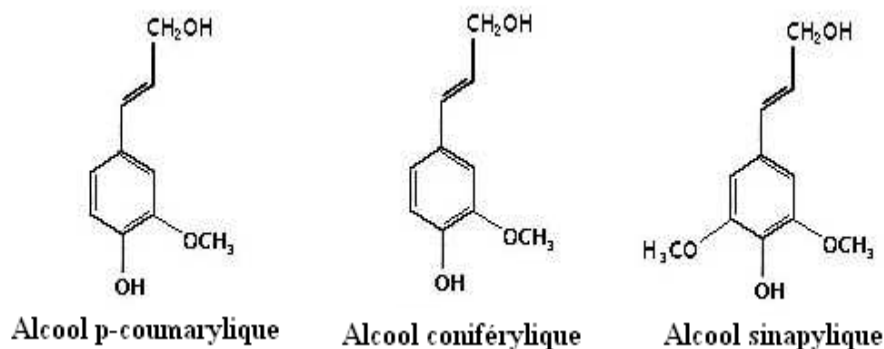


Figure I. 5. Motifs élémentaires de la lignine- les alcools précurseurs

Des trois substances macromoléculaires du bois, la lignine est la plus stable thermiquement. Elle serait celle qui commence à se décomposer dès les faibles températures (110°C - 200°C). Il semblerait qu'à ces températures seules des réactions de condensation soient présentes et non pas une dégradation réelle qui n'interviendrait qu'au-delà de 400°C . A basse température ($<250^\circ\text{C}$), les groupements hydroxyles (OH) catalysent la rupture des fonctions acides (COOH) entraînant la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Comparativement aux hémicelluloses et à la cellulose, la pyrolyse de la lignine est relativement peu comprise. Elle est à l'origine des fractions lourdes et insolubles dans les huiles de pyrolyse. Plus récemment, des études ont montré que le traitement thermique de la lignine favoriserait la formation des radicaux phénoxyles par arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques. Ces résultats mettent en évidence la participation des lignines et des extractibles dans le processus de dégradation thermique du bois [6].

I.2.3. Les extractibles et les substances minérales

I.2.3.1. Les extractibles

Les extractibles recouvrent un grand nombre de constituants. Certaines propriétés intrinsèques du bois sont dues à ces extraits. On trouve les terpènes aux propriétés odoriférantes très importantes, les cires et les glycérides (esters d'acide gras, de glycérol et d'alcools à longue chaîne) ainsi que les composés phénoliques tels que les flavonoïdes ou les tanins. Ces derniers jouent un rôle important dans la couleur du bois ainsi que sa résistance aux attaques fongiques. Les extractibles sont des composés solubles dans l'eau ou les solvants organiques (acétone, éthanol ou dichlorométhane). Le taux d'extractible est très variable

d'une essence à l'autre. Il varie de 1,2% de la masse sèche pour un feuillu à 3,5% voire 10% pour un résineux.

Peu d'études décrivant l'effet du traitement thermique sur les extractibles ont été publiées. La dégradation thermique des extractibles serait similaire à celles des lignines mais avec une vitesse de dégradation plus importante aux basses températures. Les principaux produits obtenus sont des acides carboxyliques aliphatiques mais peu de dioxyde de carbone en raison de leur faible teneur en oxygène [7].

I.2.3.2. Les substances minérales

Le bois contient des matières minérales présentes en proportion massique à hauteur de 0,3% à 1% avec des teneurs pouvant atteindre 7% pour les essences tropicales. Dans la valorisation énergétique ces minéraux constituent les cendres. La composition des cendres varie en fonction de l'essence mais aussi et surtout en fonction du lieu de croissance de l'arbre. Les cendres sont principalement constituées d'oxyde de calcium, de potassium et de magnésium qui représentent l'essentiel de la matière minérale du bois [8].

En plus des matières minérales, les constituants élémentaires du bois sont le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Ces éléments se trouvent en quantité à peu près identique dans les différentes espèces de bois. D'une manière générale, la composition élémentaire moyenne du bois sec (% massique) est la suivante : 50% en carbone, 6% en hydrogène, 42% en oxygène et 1% en azote. En négligeant l'azote et les cendres, sur la base du carbone l'analyse élémentaire nous permet d'écrire une formule chimique globale du bois du type $\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.65}$

I.3. Propriétés énergétiques du bois

Le bois est un matériau qui brûle en présence d'oxygène et d'une source de chaleur : c'est donc un combustible. Son pouvoir calorifique inférieur est d'environ 4300kcal/kg pour un bois sec ; ce qui n'est pas négligeable comparé à d'autres combustibles (27600kcal/kg pour le charbon et 10000 kcal/kg pour le pétrole).

Le pouvoir calorifique de la lignine est légèrement supérieur à celui de la cellulose ou des hémicelluloses. Ceci implique que les bois riches en lignines (les résineux) ont un pouvoir calorifique légèrement supérieur aux bois pauvres en lignine (feuillus) [7].

II. Industrie du bois traité

II.1. Contexte

L'industrie du bois traité vient du besoin des consommateurs d'augmenter la durabilité naturelle de certaines espèces d'arbres. Cette pérennité naturelle contre les éléments naturels tels que les insectes, les champignons, les milieux humides n'est parfois pas suffisante face aux besoins de la population mondiale croissante. Afin de contrer ce manque de durabilité, la préservation chimique du bois a été développée. La préservation chimique du bois permet tout d'abord d'utiliser des essences d'arbres ayant une faible durabilité naturelle (épinettes, pins, sapins). Ainsi l'exploitation n'est pas strictement limitée aux bois de haute qualité et de forte durabilité naturelle tels que le cèdre et le chêne. De plus, les agents de préservation augmentent la longévité du bois d'un facteur 5 à 10 fois plus que la longévité initiale. Ceci permet ainsi de réduire l'exploitation forestière puisque le produit demeure plus longtemps sur le marché (de 20 à 50 ans). Cependant malgré les effets bénéfiques de la durabilité du bois, cette industrie ne fait pas l'unanimité au niveau de l'environnement. En effet, les substances de préservation sont toxiques pour les agents d'altération biologique mais aussi pour toutes formes de vies touchant les écosystèmes et les humains.

L'utilisation des traitements chimiques pour augmenter la durée de service du bois date de la première moitié du 19^{ème} siècle. A l'heure actuelle, dans un contexte de développement durable, l'imprégnation chimique soulève de plus en plus d'interrogations. La gestion des déchets et plus généralement du cycle de vie des matériaux limitera progressivement leur utilisation dans la préservation du bois [9].

II.2. Procédés et produits de préservation du bois

II.2.1. Méthodologie de préservation du bois

L'utilisation du bois comme matériau de construction nécessite la prise en compte de nombreux facteurs pour lesquels il faut trouver un équilibre. Dans un premier temps, c'est la performance requise qui est examinée. Les propriétés cibles qui peuvent être mécaniques, dimensionnelles, économiques ou même esthétiques sont définies. Cette première définition d'objectifs permet d'effectuer une présélection d'essences ainsi que les traitements applicables. Vient ensuite l'évaluation du risque auquel sera exposé le bois. On considère les conditions locales de service (climat, région, environnement marin, montagneux...) et

d'exposition (nord, sud, exposition au soleil, possibilité de réhumidification...) et on définit un temps de service ; chaque construction en bois étant établie pour une durée de vie souhaitée. Cet objectif agit de façon importante sur le choix de l'essence et éventuellement du traitement. La mise en situation du bois est résumée selon la norme française NF EN335-1 qui répertorie les cas d'expositions selon 5 classes de risques (Tableau I.2).

Tableau I. 2. Résumé de la norme NF EN 335-1. Cas d'exposition selon les classes de risques.

Ainsi, selon la classe de risque on choisira un traitement et un mode d'application différents afin d'ajuster l'intensité du traitement au risque objectif d'attaque du bois. La méthodologie du choix de préservation du bois est présentée sur la Figure I.6 [10].

Figure I. 6. Illustration de la démarche de préservation du bois. Le traitement doit être adapté à l'essence du bois

II.2.2. Procédés de préservation du bois

Les produits chimiques employés sont destinés à préserver le bois et à le stabiliser. Les traitements par imprégnation des produits chimiques sont caractérisés par la rétention et la pénétration. La rétention correspond à une mesure de la quantité de produit retenue par le bois et est généralement représentée par un gain de masse en %. La pénétration quant à elle correspond à la profondeur à laquelle le produit entre à l'intérieur du bois. Le taux de rétention du produit chimique est calculé selon l'équation ci-dessous :

$$\text{Taux de rétention } \left(\frac{kg}{m^3}\right) = (M_{imp} - M_0) \times \frac{\%_{sol}}{V} \quad (I.2)$$

Où M_{imp} : masse imprégnée (kg) V : volume du récipient (m^3)

M_0 : masse initiale (kg) $\%_{sol}$: pourcentage de la solution de traitement

Afin d'éviter toute contamination par les micro-organismes, les traitements sont généralement réalisés en scierie avant la mise en œuvre du bois : ces traitements sont dits préventifs. En revanche lorsqu'aucun traitement préventif n'a été effectué ou qu'il n'est plus efficace, l'apparition des organismes fongiques peut être observée. Dans ce cas, des traitements curatifs sont nécessaires [11].

II.2.2.1. Traitements préventifs

Parmi les procédés utilisés en industrie, on distingue deux types de traitements : le traitement par trempage-diffusion et le traitement par vide-pression. Un troisième procédé par vaporisation est parfois utilisé mais il ne concerne qu'un petit volume de bois traité annuellement.

a) Traitement par trempage-diffusion

Le traitement du bois par trempage diffusion est un traitement dit "de surface", l'imprégnation est périphérique et le produit migre par capillarité en utilisant les voies de circulation naturelle du bois. La pénétration du produit est assurée par le phénomène de diffusion simple suivant le gradient de concentration.

La pièce à traiter est plongée dans une solution concentrée pendant quelques minutes puis enveloppée de façon à limiter le séchage. La pièce est laissée dans cet état pendant plusieurs semaines afin de compléter la diffusion du produit chimique. Ce phénomène dépend hautement de l'humidité du bois, plus le bois est humide moins il absorbera le produit en quantité.

Ce procédé ne comporte cependant pas que des avantages. L'un des principaux inconvénients est la longue durée du traitement, soit environ un mois pour un traitement complet. De plus, le chauffage des solutions est souvent une nécessité afin d'accélérer la diffusion ce qui impose un surcoût énergétique et la présence d'extractibles dans le bois peut souiller le produit de traitement. Il est adapté pour les classes de risque 1 et 2.

b) Traitement par vide-pression

Le traitement vide-pression est un traitement de "profondeur" réalisé à l'aide d'autoclaves. On a recours au vide et à la pression en enceinte fermée pour forcer la pénétration du produit dans tout le volume du bois et aboutir ainsi à une rétention maximale. A l'heure actuelle il est le procédé le plus efficace en termes de rétention.

De nombreuses variantes de procédés vide-pression existe avec chacune leur taux de rétention propre. Parmi ces variantes de procédés, on peut citer le procédé dit à "cellules pleines" et le procédé à "cellules vides". Le procédé à cellules pleines comporte une phase de dépression qui permet de réduire l'air dans les vides cellulaires et une deuxième phase de surpression pendant plusieurs heures pour remplir ces vides du produit de traitement. Ce traitement est utilisé lorsqu'on veut obtenir des taux de rétention élevés, notamment pour les classes de risque 4 et 5. Le procédé à cellules vides quant à lui ne comporte pas de phase de

dépression. Le produit est directement injecté à pression atmosphérique dans l'autoclave et la phase de surpression entraîne sa pénétration avant son ressuyage lors du retour à la pression atmosphérique. Les taux de rétention obtenus sont naturellement plus bas que pour les procédés à cellules pleines.

Ces procédés sont tous plus efficaces que le traitement par trempage-diffusion car ils fournissent des taux de rétention beaucoup plus élevés. De plus, les temps de traitement sont courts et le produit chimique utilisé en circuit fermé ne nécessite par ailleurs aucune manutention. Cependant le traitement par vide-pression reste nettement plus coûteux en énergie que le traitement par trempage-diffusion.

II.2.2.2. Traitements curatifs

Lorsque le bois a été attaqué par des champignons, les dégâts causés (pourriture, dégradation, discoloration) sont en général irréversibles. Outre le fait que certains traitements par des agents oxydants (ozone, peroxyde d'hydrogène,...) puissent permettre un éventuel blanchiment, les traitements curatifs à proprement parlé sont quasi-inexistants. Toutefois, les micro-organismes installés sur un ouvrage peuvent être tués afin qu'ils ne causent davantage de désagréments.

Parmi les traitements curatifs on peut citer le traitement par badigeonnage, par injection et aussi par des bâtonnets ou des mousses. Ces traitements n'auront pas pour effet de soigner le bois contaminé mais plutôt d'éradiquer les micro-organismes présents afin de stopper leur développement.

II.2.3. Produits chimiques de préservation du bois

Les produits utilisés pour la préservation du bois peuvent être classés en trois grands groupes : les produits huileux naturels, les produits en solvant pétrolier et les produits hydrosolubles.

II.2.3.1. Produits huileux naturels

Ce sont des dérivés de distillation de goudrons de houille, riche en substance phénolique. Les produits les plus fréquemment rencontrés dans cette famille sont les créosotes. La créosote est un produit huileux complexe constitué majoritairement d'hydrocarbures polycycliques tels que le phénol, le crésol, le xylénol, la pyridine, la quinoline ou encore le naphthalène.

Dès le début de la préservation industrielle (1681), la créosote a été utilisée pour sa bonne efficacité contre les organismes de dégradation du bois. En raison de son fort impact négatif sur l'environnement et la santé humaine, la créosote a montré ses limites d'utilisation. Le bois créosoté est noir et dégage une forte odeur. De plus, les créosotes sont les principales responsables des pollutions dues aux hydrocarbures aromatiques polynucléaires qui peuvent causer des cancers chez l'homme. Ces produits sont lessivables et contaminent les sols et les milieux aquatiques où ils se montrent très toxiques pour la plus part des organismes. Leur utilisation est donc maintenant règlementée et interdite pour des utilisations en intérieur, les aires de jeux ou des utilisations pour lesquelles un contact avec les denrées alimentaires ou agricoles est possible.

II.2.3.2. Produits en solvant pétrolier

Ce sont des produits en solution organique qui contiennent comme leur nom l'indique une ou plusieurs matières actives solubilisées dans un solvant pétrolier et de ce fait qui pénètrent très bien dans le bois. Les fongicides organiques les plus utilisés sont les composés des triazoles et des pentachlorophénol (PCP). Le PCP est l'un des rares produits apportant une efficacité satisfaisante contre les champignons de bleuissement. Moins lessivable que la créosote, le PCP est néanmoins une source de pollution pour les sols et les eaux. Il présente une forte phytotoxicité et est très peu dégradable. Il est également toxique et tératogène pour l'être humain. Son utilisation est désormais proscrite dans la plupart des pays. Ces produits sont de plus en plus commercialisés sous forme hydrodispersable. Ils se présentent sous forme d'émulsion aqueuse composés de matières actives et de co-solvants (ethyl-glycol). Ainsi on diminue considérablement les quantités de solvant pétrolier utilisé [12].

II.2.3.3. Produits hydrosolubles

Ils peuvent être constitués de sels métalliques uniquement ou des sels métalliques et de molécules organiques. Historiquement l'arséniate de cuivre chromaté (CCA) a été le plus largement utilisé durant les 70 dernières années. Malgré l'excellente protection que le CCA peut fournir au bois dans une variété d'environnements, plusieurs études ont prouvé sa toxicité aussi bien aigue que chronique vis-à-vis de l'homme et des animaux. Pour répondre aux toxicités concernant l'arsenic, plusieurs formulations qui ne contiennent ni d'arsenic ni d'autres métaux lourds ont été élaborées. Parmi ces formulations on distingue le CCB (cuivre, chrome, bore), le CCP (cuivre, chrome, phosphate) ainsi que le cuivre alcalin quaternaire et l'azole de cuivre [13].

a) Arséniate de cuivre chromaté (CCA)

Les sels métalliques de cuivre, de chrome et d'arsenic furent mis au point vers la fin des années 1930 avec comme cahier de charge de se fixer durablement par liaison chimique sur le bois. En général la solution de CCA est faite à base de sulfate de cuivre (CuSO_4), de dichromate de sodium ou de potassium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ainsi que de pentoxyde d'arsenic (As_2O_5). Les formulations de CCA peuvent être classées en trois types (A, B et C) suivant la proportion de cuivre, de chrome et d'arsenic (Tableau I.3).

Tableau I. 3. Types de formulation de CCA [14]

Degré d'oxydation	Formules chimiques		Type A	Type B	Type C
Cr (VI)	oxyde	CrO_3	65.5 %	35.3 %	47.5 %
	sel	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$			
Cu (II)	oxyde	CuO	18.1 %	19.6 %	18.5 %
	sel	$\text{Cu}_2\text{SO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$			
As (V)	oxyde	As_2O_5	16.4 %	45.1 %	34.0 %
	sel	$\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$			

La formulation de type C fut la plus utilisée notamment pour les classes de risque 4 et 5. Le taux de rétention de la solution de CCA dans le bois peut aller jusqu'à 30kg de m^3 d'oxydes totaux dans le bois traité. Le succès de la formulation de CCA est attribué à l'action complémentaire des trois oxydes métalliques. Le cuivre servant d'agent fongique, l'arsenic agissant sur les insectes et le chrome étant l'agent fixateur du cuivre et de l'arsenic sur le bois.

L'utilisation du CCA est aujourd'hui très réglementée et interdite en usage résidentiels depuis le 30 juin 2004 à cause des risques qu'elle comporte (cancérigène, mutagène, reprotoxique). De plus la mise sur le marché de l'arsenic comme substance active d'un produit de préservation est interdite depuis septembre 2006 et son utilisation depuis septembre 2007. Néanmoins, les problèmes concernant la gestion des millions de tonnes de déchets de bois traités au CCA persistent.

b) Généralités sur le cuivre-chrome-bore (CCB)

Le CCB fut d'abord adopté par l'Allemagne à la fin des années 1940 pour tenter de remplacer le CCA en raison de la grande toxicité de l'arsenic. Le plus souvent utilisé en Europe, le CCB présente un effet positif par rapport au CCA d'un point de vue environnemental mais les opinions divergent quant à son efficacité. En effet de façon générale le CCB est moins performant que le CCA en termes de rétention mais aussi d'efficacité biocide (pourriture molle, champignons tolérant le cuivre,...). L'efficacité du CCB est assimilée à celle du CCA de type B. La solution de CCB est typiquement un mélange de sulfate de cuivre (CuSO_4), de dichromate de sodium ou de potassium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ainsi que de borax ou d'acide borique ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$; H_3BO_3). La proportion moyenne de cuivre, de chrome et de bore dans la solution de CCB est présentée dans le Tableau I.4 ci-dessous.

Tableau I. 4. Formulation typique de CCB [14]

Formules chimiques	Proportion moyenne (%)
$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	24
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	40
H_3BO_3	36

- **Le cuivre**

Le cuivre est un métal de transition avec un numéro atomique de 29. Sa masse molaire est de 63.546 g/ mol. Le cuivre existe sous trois états d'oxydation : 0, +1 et +2. Le cuivre (II) est plus stable en solution aqueuse que le cuivre (I). Il peut former, entre autres, des oxydes et sulfites (CuO , Cu_2O , CuS , Cu_2S) et des composés halogénés (CuCl_2 , CuBr_2 , CuCl , CuBr). Le cuivre (II) existe aussi sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ et $\text{Cu}(\text{CO}_3)$. Quelques complexes de cuivre (III) ont été parfois observés.

- **Le chrome**

Le chrome est également un métal de transition dont le numéro atomique est 24, de symbole Cr et sa masse atomique de 51.996 g/mol. Le chrome peut exister sous plusieurs états d'oxydation : 0, +2, +3, +4 et +6. En revanche, seules les formes oxydées trivalente et hexavalente sont pertinentes dans le cas du bois traité. Les espèces de chrome (III) incluent : CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, CrCl_3 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Les espèces de chrome (VI) incluent : HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 , CrO_3 , CrO_2Cl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^-$

- **Le bore**

Contrairement au cuivre et au chrome, le bore est un élément non métallique. C'est un métalloïde de symbole B et de masse molaire 10.811 g/mol. Le bore n'existe que sous l'état d'oxydation 3. Le composé de bore le plus connu est le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) utilisé pour la fabrication des fibres de verre isolantes. On trouve aussi l'acide borique (H_3BO_3) qui est très utilisé dans les produits textiles. Le bore peut former entre autres des composés halogénés (BF_3 , BCl_3), des composés hydrogénés ou borane (B_2H_6), des nitrures (BN), des carbures (CB_4) et des oxydes (B_2O_3). En plus de son effet termicide, le bore est aussi reconnu pour ses propriétés ignifuges. L'action du bore en tant qu'agent de résistance au feu se situe à deux niveaux : la conservation de la masse et la réduction de la flammabilité du bois [15].

II.2.4. Alternative à l'utilisation massique des produits chimiques de préservation du bois

Les produits de préservation présentent tous un risque plus ou moins prononcé pour l'homme et l'environnement. Ceci a causé la limitation de l'emploi de certains biocides au profit d'autres formulations à base de cuivre et triazole (Tanalyth E 3494,...), d'ammonium quaternaire (Mitrol C800,...) et aussi des formulations sans métaux (anhydrides mixtes,...). Malgré tout, l'imprégnation chimique du bois soulève de plus en plus d'interrogation. Dans ce contexte, le bois traité thermiquement se positionne favorablement pour se substituer aux traitements chimiques de préservation du bois.

Dans les années 80, des projets industriels de traitement thermique ont commencé à faire leur apparition en France et au Canada. Mais ce n'est qu'à partir de 1990 qu'apparaissent diverses variantes de procédés. La Finlande, la France, la Hollande et l'Allemagne se positionnent comme les leaders du marché du bois traité par haute température en Europe. Il existe une grande diversité de traitements thermiques dont les procédés se divisent en deux catégories : les bains thermiques et les traitements sous atmosphère gazeuse.

II.2.4.1. Traitements en bain d'huile

Ces traitements sont basés sur l'imprégnation du bois à l'aide des formulations (huiles) strictement végétales (lin, tournesol, colza...). Dans le cas du procédé de l'oléothermie® développé par le CIRAD, l'imprégnation se fait en deux étapes. Le bois est tout d'abord immergé dans un bain d'huile à une température comprise entre 160°C et 200°C. En présence de cet apport de chaleur, la température interne du bois augmente au-delà de 100°C induisant ainsi l'évaporation de l'eau présente dans les cellules et une surpression dans

le bois. Ensuite, le bois est trempé dans un bain d'huile froid produisant ainsi la condensation de la vapeur d'eau et la dépression dans le bois. Cette dépression à l'intérieur du bois favorise la pénétration de l'huile du bain froid dans les pores du bois. Ce procédé présente l'avantage d'un équipement très réduit et d'une utilisation simple. En plus d'améliorer la durabilité du bois, certaines huiles végétales sont valorisées.

Pour les bois qui s'imprègnent plus difficilement, le procédé allemand de Menz Holz peut être utilisé. Il consiste à chauffer le bois dans un autoclave par l'intermédiaire d'huile végétale. La charge à traiter est placée dans un cylindre qui se remplit d'huile végétale à une température comprise entre 180°C et 200°C. La pression peut être augmentée pour imprégner le bois plus en profondeur. Une fois la durée de traitement écoulée (en moyenne 20h par cycle), l'huile est repompée dans un réservoir de stockage.

II.2.4.2. Traitements thermiques en atmosphère gazeuse

Le bois traité à haute température est obtenu par un traitement thermique s'effectuant dans une plage de température comprise entre 170°C et 280°C en atmosphère neutre, sous air ou sous vapeur d'eau suivant le procédé. Parmi les bois traité à haute température, on distingue des noms de marque tels que le bois Plato® issu du procédé Hollandais Plato mis au point par la société SCHELL (2002), le Thermowood® qui lui est issu du procédé Finlandais VTT (2003) ou encore le bois Rétifié ® issu de la technologie Française mise au point à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Le traitement thermique du bois induit une modification chimique par chauffage en créant notamment des liaisons intermoléculaires : la dégradation des hémicelluloses, la réticulation des lignines et la modification de la structure cristalline des celluloses.

Lors du traitement à haute température du bois on distingue 3 étapes essentielles :

- de 60°C à 180°C : le séchage artificiel du bois ;
- de 180°C à 280°C : traitement thermique en fonction des propriétés finales requises pour l'utilisation de ce bois ;
- la dernière étape consiste à conditionner le bois à l'humidité souhaitée (refroidissement et réhumidification).

Globalement, le traitement thermique entraîne des modifications chimiques du bois (comme citées précédemment) en améliorant sa stabilité dimensionnelle ainsi que sa résistance aux intempéries et au feu. En dépit de tous ces avantages, l'industrialisation du bois traité

thermiquement connaît un développement réel mais difficile. En effet les praticiens du bois, manquent de recul sur la mise en œuvre du bois traité thermiquement qui présente une fragilité mécanique importante par rapport au bois traité par des produits chimiques [6].

II.3. Mécanismes réactionnels de fixation des produits de préservation sur le bois

Durant le procédé de préservation du bois, les produits de préservation se fixent au bois par des mécanismes réactionnels. Pizzi [16] a décrit la fixation des sels de CCA/CCB dans le bois. Il a montré que les sels de CCA/CCB interagissent principalement avec la lignine et la cellulose du bois par des phénomènes de précipitation, d'adsorption ou de complexations. Les réactions d'oxydation des composants du bois par le Cr (VI) et de réduction du Cr (VI) en Cr(III) jouent un rôle principal dans le processus de fixation. Le mécanisme réactionnel entre les composants du bois et les sels de CCA/CCB peuvent se schématiser comme présenté sur la Figure I.7.

Figure I. 7. Schéma du mécanisme réactionnel de fixation du CCA sur le bois

III. Déchets de bois traités

III.1. Règlementation

Est considéré comme déchet « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » (article L.541.1 du code de l'environnement). Les multiples utilisateurs génèrent chaque année des quantités importantes de déchets de bois. Ces matières ligneuses ont subi toute sorte de modifications au cours de leur vie. Les déchets de bois peuvent être vierges, avoir été traités, peints, teints, enduits de colle, moisiss par des champignons ou contaminés par des substances physiques (métaux et plastiques). Suivant l'origine et la nature des déchets, les travaux de normalisation européenne (CEN TC 335 et TC 343) identifient 4 classes de déchets de bois (voir Figure I.8) :

- les déchets industriels inertes (classe A),
- les déchets industriels banals (classe B),

- les déchets toxiques en quantité dispersée (classe C),
- et les déchets industriels spéciaux (classe D) (voire Figure I.7).

Les déchets de classe C et de classe D sont tous deux des déchets industriels dangereux (DID).

Figure I. 8. Classification des déchets de bois

Le Tableau I.5 définit de manière complète les types de déchets.

Tableau I. 5. Les déchets industriels dangereux [17]

En effet, l'annexe IV du règlement européen N°259/93 définit les déchets dangereux comme ceux contenant principalement des constituants organiques pouvant eux-mêmes contenir des métaux ou des matières inorganiques dans une limite supérieure ou égale à 50mg/kg de bois. Les déchets de bois traités au CCA ou au CCB sont donc des déchets industriels dangereux de classe D. Le décret N° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets définit de manière complète un type de déchet par un code à 6 chiffres. Les deux premiers chiffres servent à déterminer la catégorie de leur provenance, les deux suivants définissent leur section et les deux derniers chiffres correspondent à la rubrique. Le signe * marque le caractère dangereux du déchet.

III.2. Gisements

On estime que l'activité économique a produit 9,1 millions de tonnes de déchets dangereux en 2004 (déchets de l'agriculture, de la sylviculture et de la pêche exclus). Les déchets dangereux produits par l'activité économique représentent plus de 2% des déchets en France. Ils proviennent pour la moitié des activités industrielles, principalement l'industrie chimique, des plastiques, des caoutchoucs ainsi que de la métallurgie. Les déchets les plus importants sont :

- les huiles usées et autres déchets chimiques (32%) : solvant usés, déchets acides, alcalins ou salins, déchets de préparation chimiques, dépôts et résidus chimiques ;
- les déchets de bois produits exclusivement par la construction (27%) ;
- les résidus d'opérations thermiques (15%) ;
- les effluents industriels (11%) ;

- les déchets minéraux pollués (8%), les quantités produites par les ménages est négligeable.

Les déchets de bois industriels dangereux représentent donc 27% du gisement total des déchets dangereux en France soit environ 2.470 millions de tonnes par an. Ces déchets de bois sont exclusivement produits par le secteur du bâtiment et des travaux publics (BTP). Ce qui représente 86% des déchets dangereux produits par le secteur du BTP [18].

Les études menées par l'ADEME en 2004 [19] estiment à 400.000 tonnes les déchets de bois traités considérés comme des déchets industriels spéciaux de classe D. Ces déchets peuvent être répartis comme suit (Figure I.9).

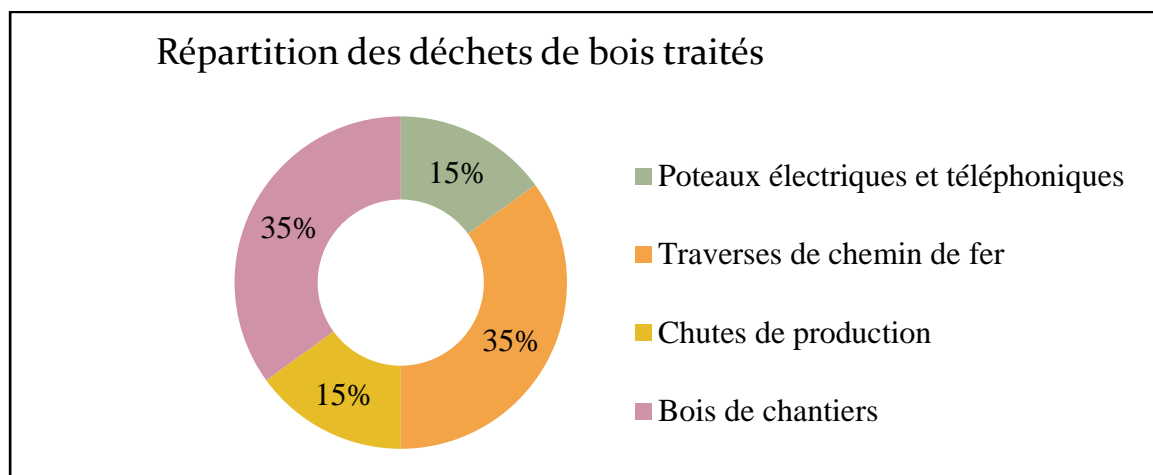


Figure I. 9. Répartition des déchets de bois traités [19]

Les déchets de bois industriels dangereux sont soumis à différentes réglementations. En effet ces réglementations sont multiples et complexes et leur manque de transversalité complique l'évaluation de leurs propriétés dangereuses. Cet aspect prend toute son importance lorsque l'on intègre que le producteur d'un déchet est responsable de son élimination selon le principe pollueur-payeur ((article L.110-1 du code de l'environnement). Le producteur voit en effet les coûts d'élimination bien plus importants lorsqu'il s'agit de faire des tests nécessaires à l'évaluation de la dangerosité de son déchet.

Par conséquent, l'évaluation des propriétés dangereuses des déchets de bois tout au long de leur cycle de vie est trop souvent sous-estimée voire négligée et ceci tantôt par manque de sensibilisation ou d'information, tantôt par soucis d'ordre économique. Néanmoins les chiffres précédents mettent en évidence les gisements non négligeables de

déchets de bois traités. Bien qu'ils soient source de nuisance, ils représentent également des sources alternatives d'énergie ou de matières premières.

III.3. Politique de gestion des déchets de bois traités

III.3.1. Gestion des déchets industriels dangereux

La politique Française des déchets s'articule depuis le début des années 1990 autour du principe pollueur-payeur : le producteur a la responsabilité de l'élimination de ces déchets. On parle d'élimination quand le traitement n'apporte aucune plus-value comme par exemple dans le cas d'un stockage en décharge. Ce dernier est appelé centre de stockage de déchets ultimes (CSDU) ou centre d'enfouissement technique (CET) [20].

Les déchets ultimes sont des déchets ne pouvant être soumis à aucun traitement. On distingue plusieurs classes de centre d'enfouissement technique selon le type de déchet. Les déchets industriels dangereux sont mis en décharge dans les CET de classe 1. De même le second principe est celui de la gestion intégrée qui se résume à :

- la réduction à la source de la quantité des déchets produits et de leur caractère polluant ;
- et à la valorisation matière et énergétique.

Il existe aujourd'hui 3 voies principales de traitement et d'élimination des déchets industriels dangereux [21] :

- les traitements biologiques ou physico-chimiques pour la valorisation matière et la réutilisation,
- la valorisation énergétique :
 - ✓ incinération en four spécialisé avec récupération de l'énergie des déchets à potentiel calorifique,
 - ✓ co-incinération en fours cimentiers : utilisation des déchets comme combustible de substitution ou en tant que matières premières intéressantes (déchets riches en alumine, oxydes ferriques,...),
- la mise en décharge.

Les déchets ne pouvant être soumis à des traitements ainsi que les déchets issus du traitement des déchets sont stabilisés avant d'être stockés en CET de classe I. Comme le montre le graphique ci-dessous (Figure I.10), les principaux modes de traitement et d'élimination des DID sont : l'incinération (29%) et le stockage (34%).

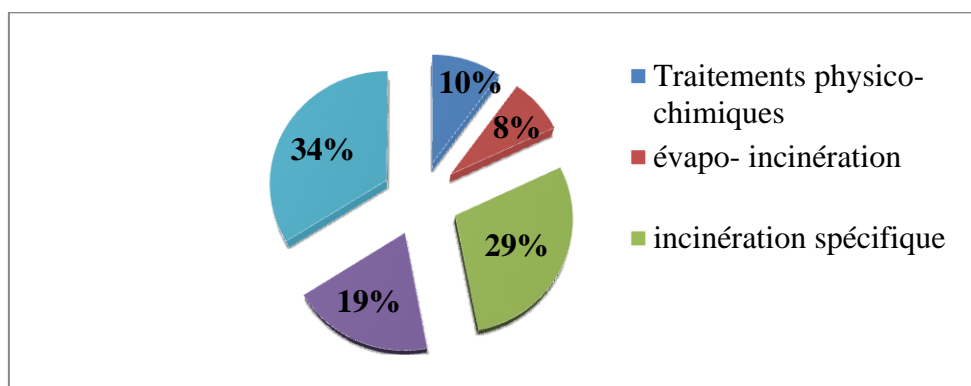


Figure I. 10. Répartition des filières de traitement et d'élimination des déchets industriels dangereux en France [21]

III.3.2. Gestion des déchets de bois traités

La gestion des déchets de bois traités évolue. On peut actuellement noter quelques tendances pour le traitement et l'élimination de ces déchets en France [22]:

- 36% pour le recyclage ou la réutilisation,
- 30% pour le stockage en CET de classe I,
- et 34% pour l'incinération avec valorisation énergétique.

Dans l'Union Européenne, les tendances sur la gestion des déchets de bois traités sont différentes mais s'articulent toujours autour du recyclage, de l'incinération et du stockage (mise en décharge ou enfouissement). En effet, si les Pays Bas, le Danemark, la France et la Suisse incinèrent jusqu'à 40% de leur gisement en déchets de bois traités, la gestion de ces déchets en Allemagne, en Italie, en Belgique et au Royaume Uni repose sur la mise en décharge. Au Royaume Uni par exemple la tendance est la suivante [23]:

- 9.6% de bois traités sont recyclés,
- 25.4% incinérés avec valorisation énergétique,
- 64.5% sont mis en décharge.

III.3.2.1. Recyclage et réutilisation

Les activités de recyclage transforment par différents procédés la matière résiduelle en un nouveau produit. Pour la valorisation matière, le bois recyclé peut être utilisé pour la fabrication de la pâte à papier, des panneaux de particules, du compost ou des produits composites. Le Tableau I.6 présente les valeurs limites de métaux admises dans les panneaux de particules, dans la pâte à papier et dans le compost.

Le bois traité serait même utilisé pour la fabrication du charbon de bois par carbonisation après extraction de métaux. De même, le bois recyclé peut être utilisé pour la valorisation énergétique.

Dans ce contexte, il est brûlé dans des incinérateurs ordinaires évitant ainsi les coûts de l'incinération spécialisée et du lavage des fumées qui en résultent. Le recyclage des déchets de bois traités passe par l'étape de l'élimination des contaminants qu'ils contiennent. Cette étape constitue un défi majeur pour les industriels du recyclage. En effet, la teneur en métaux dans le bois recyclé conditionne directement leur utilisation.

Tableau I. 6. Valeurs limites des métaux dans les panneaux de particules et la pâte à papier établies par l'association EPF (European Panel Federation) [24]

Contaminants	Valeurs limites mg/kg	
	Panneaux de particules et pâte à papier	Compost
Arsenic	25	-
Nickel	-	≤50
Cadmium	50	≤1.5
Chrome	25	≤200
Cuivre	40	≤100
Plomb	90	≤200
Mercure	25	≤1,0
Fluor	100	-
Zinc	-	≤400
Chlore	1000	-
PCP	5	-
Créosote	0,5	-

L'élimination des métaux contenus dans les déchets de bois traités se fait par différentes voies d'extraction (rémédiation) : chimique, biologique, électro-dialytique et thermique.

- **Chimique**

L'objectif de l'extraction chimique est de renverser le processus de fixation des métaux sur le bois et de rendre les métaux solubles en milieu aqueux. Des techniques variées ont été utilisées et plusieurs d'entre elles ont démontré une capacité à éliminer la majorité des métaux contenus dans les déchets de bois traités [25] en utilisant soit des acides, des agents complexants ou des oxydants. Les produits chimiques tels que l'acide sulfurique ou nitrique chaud, l'acide oxalique, l'acide oléique, les solutions d'ammoniac, l'EDTA (acide éthylène diamine tetra-acétique) ou le peroxyde d'hydrogène ont prouvé leur efficacité sur l'extraction des métaux dans le bois traité au CCA [26, 27, 28, 29].

Ces techniques nécessitent d'être optimisées car la majorité d'entre elles s'effectuent à chaud et à de faibles valeurs de P^H pouvant endommager la structure du bois. Aussi, en plus des grandes quantités de produits chimiques utilisés, l'élimination complète des contaminants peut nécessiter plusieurs étapes d'extraction ayant inévitablement des répercussions sur les coûts du procédé. Yildiz et al. [30] ont testé l'acide oléique, l'acide citrique et l'acide chromotrope pour extraire les métaux contenus dans le bois traité au CCA de type C. Ils ont estimé à 1000 litres la quantité d'acide nécessaire pour 2 m^3 de bois traité. Par ailleurs l'extraction des différents métaux était quasi-complète pour chaque acide. Le tableau ci-dessous présente les pourcentages d'extraction obtenus (Tableau I.7)

Tableau I. 7. Pourcentage d'extraction obtenu avec l'utilisation de l'acide oléique, l'acide citrique et l'acide

Acide	% Cuivre	% Chrome	% Arsenic
oléique	94.46	87.04	97.97
citrique	92.49	83.5	91.18
chromotrope	96.76	92.01	97.42

- **Biologique**

Le principal intérêt de l'utilisation des micro-organismes est le coût généralement faible des extractions par voies biologiques comparés aux voies chimiques. Les bactéries et les champignons, en particulier ceux du groupe de pourriture blanche et brune sont tolérants à la forte présence de métaux lourds dans le bois et produisent des acides organiques notamment

l'acide oxalique. Ces acides ainsi que les enzymes qu'ils sécrètent leur confèrent le pouvoir d'extraire des métaux lourds en grande quantité.

Dans le cas du bois traité au CCA, l'acide oxalique forme des oxalates de cuivre et de chrome qui sont des composés très solubles en milieux aqueux et facilitent donc la lixiviation des métaux. En 10 jours, Kartal et al. [31] ont obtenu 97% d'élimination d'arsenic, 55% de chrome et 49% de cuivre en utilisant le champignon *Aspergillus Niger*. Lors d'une étude semblable avec deux autres champignons producteurs d'acide oxalique : *Fomitopsis palustris* et *Laetiporus sulphureus*, Kartal et al. [32] ont obtenu respectivement 100% et 85% d'élimination d'arsenic.

La biorémédiation peut également être combinée à la remédiation chimique [33, 34]. Sierra-Alvarez [35] a obtenu 80% et plus d'extraction du Cu, Cr et As après traitement par l'acide citrique et 28 jours de fermentation par le champignon *Antrodia vaillantii*. En outre, la biorémédiation présente deux handicaps principaux : la longue durée du procédé mais aussi aucune solution de gestion des boues fortement concentrées en métaux qu'elle génère.

- **Electro-dialytique**

L'électrodialyse utilise le courant électrique comme « agent nettoyant ». Le bois, sous forme de sciure, est placé au centre d'une cellule à trois compartiments. Deux électrodes (anodes et cathodes) sont placées dans chacun des compartiments extérieurs. Ces compartiments sont séparés par des membranes à échange d'ions (membrane d'échange d'anion à l'anode et membrane d'échange de cation à la cathode). En utilisant de l'acide oxalique à 2.5% avec un temps de réaction de 30 jours, Ribeiro et al. [36] ont extrait 93% de cuivre, 95% de chrome et 99% d'arsenic.

Cette technologie a été testée à l'échelle pilote dans une cellule à six compartiments avec du bois déchiqueté en particules de tailles comprises entre 2 et 4 cm et préalablement trempé dans une solution d'acide phosphorique à 0.5 M pendant 18 h , puis dans une solution d'acide oxalique à 5% [37,38]. Les performances observées sont particulièrement bonnes. Christensen et al. [37] obtiennent 87%, 81% et 95% d'extraction du cuivre, de chrome et d'arsenic respectivement après 21 jours d'électrodialyse. L'électrodialyse a aussi été appliquée sur des cendres de combustion de bois traité. Ces cendres contenaient 35 g d'arsenic par kg de cendres. Cinq jours d'électrodialyse ont permis d'en éliminer 92% [39].

En outre, ces auteurs ne donnent aucune indication concernant les coûts associés à ces conditions. Considérant les fortes concentrations en produits chimiques et le temps

d'imposition du courant, il est possible de soupçonner des coûts très élevés. Dans ces études, il n'est pas question non plus du devenir des effluents fortement concentrés en métaux.

- **Thermique**

De nouveaux procédés d'extraction des métaux au stade de développement et à l'échelle industrielle pour certains, impliquent des procédés thermochimiques. Il s'agit de la liquéfaction et de la pyrolyse.

Lin et Hse [40] ont liquéfié le bois traité au CCA à 150°C pendant 120 min en utilisant le polyéthylène glycol comme solvant et l'acide sulfurique comme catalyseur. Ils ont ensuite récupéré le mélange et précipité les métaux lourds par ajout du Ca(OH)_2 . Cette technique a permis d'extraire plus de 85% de cuivre, de chrome et d'arsenic. La solution de CCA récupérée peut être réutilisée et le bois recyclé quant à lui peut être utilisé pour la préparation des matériaux en polyuréthane.

Catallo et al [41] ont liquéfié le bois traité au CCA et au PCP en utilisant l'eau comme solvant en conditions supercritiques pendant 12 h. Les deux bois traités ont été broyés à 1mm et placés dans de l'eau déionisée ajustée avec de l'acide nitrique ou de la soude à un pH de 3-4 dans le cas du CCA et un pH de 10-11 pour le PCP. Durant le traitement thermique, les particules de bois sont transformées à 98% en liquide et en composés hydrocarbonés gazeux. Ils ont extraits de la phase liquide 91% de cuivre, 26% de chrome et 69% d'arsenic. L'extraction du CCA par utilisation du CO_2 comme solvant en conditions supercritiques est de plus en plus exploité [42, 43].

Labat [44] a obtenu un taux d'extraction de 100% des hydrocarbures aromatiques polycycliques à partir du bois traité en utilisant le CO_2 en conditions supercritiques à 43°C et 150 bars.

Si la liquéfaction n'est exploitée qu'à l'échelle du laboratoire, la pyrolyse elle, a fait l'objet de plusieurs recherches et est désormais utilisée à l'échelle industrielle.

En effet, le procédé CHATERM développé par la société THERMYA (Bordeaux, France) permet de produire du charbon propre à partir des déchets de bois traités. Ce procédé consiste à broyer les déchets de bois traités puis à les chauffer à une température inférieure à 370°C afin d'éviter toutes sortes d'émissions polluantes. Cette phase est appelée distillation pyrolytique étagée. La phase carbonée saturée en métaux lourds et en matières minérales est récupérée en bas de colonne puis soumise à un système de raffinage. Le système de raffinage constitué principalement d'un tamis et d'une centrifugeuse pneumatique a pour but de séparer

par densité, la phase carbonée des métaux lourds. Selon la société THERMYA, le produit carboné ainsi obtenu est propre et utilisable comme matière première [45].

III.3.2.2. Incinération

L'incinération est le moyen de valorisation énergétique le plus utilisé. Elle permet une réduction de 75 à 90% du volume des déchets.

La valorisation énergétique des déchets de bois traités consiste à utiliser le potentiel énergétique du bois pour remplacer une partie du combustible classique tel que le charbon, le pétrole ou le gaz naturel. En raison des substances chimiques présentes dans les produits de préservation, l'incinération des déchets de bois traités est réservée aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Ce sont des installations industrielles qui peuvent assurer des conditions de combustion et d'épuration adéquates et qui favorisent la destruction des composés organiques et un contrôle des émissions des métaux.

En effet, l'incinération des déchets de bois traités produit des résidus nocifs beaucoup plus toxiques que les déchets entrants car les polluants s'y trouvent concentrés. Ils peuvent être séparés en deux catégories : les résidus lourds ou mâchefers de combustion revalorisables après désactivation et les effluents légers très toxiques (gaz, poussières, composés chimiques...).

Par des innovations techniques difficiles et coûteuses les gaz sont refroidis, dépoussiérés et filtrés pour piéger la majeure partie des principaux polluants (composés organochlorés, métaux lourds, composés organiques volatils (COV), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)). Les résidus hautement toxiques issus de cette épuration sont ensuite envoyés comme déchets ultimes en centre d'enfouissement technique de classe I. Une grande partie des polluants est donc destinée au stockage mais une autre partie est inévitablement rejetée vers l'atmosphère. L'incinération contribue à la production des gaz à effet de serre tel que le CO₂ responsables du changement climatique [22].

III.3.2.3. Stockage

Le stockage ou l'enfouissement des déchets industriels dangereux ne doit être envisagé qu'en dernier recours, soit après avoir utilisé les autres options impliquant le recyclage, la réutilisation ou la valorisation.

En France, le stockage des déchets industriels dangereux est réglementé par l'arrêté du 30 décembre 2002. Ces déchets ne pouvant être valorisés sont stabilisés par plusieurs

techniques (vitrification, solidification, fixation physique ou chimique) avant d'être stockés dans des centres d'enfouissement technique de classe I.

On définit les centres d'enfouissement technique comme un site d'élimination des déchets par dépôt des déchets sur ou dans la terre. Ce sont des sites à faible niveaux d'émissions pour lesquels la surveillance environnementale et sanitaire pour les travailleurs, a surtout pour objet d'attester auprès des populations riveraines du respect des règles de fonctionnement et de la préservation de la qualité des milieux.

Les prescriptions techniques en matière de stockage visent à augmenter la sécurité du site en limitant les possibilités d'échange avec le milieu naturel. Il y a actuellement sur le territoire français 13 centres d'enfouissement technique de classe I. En 2004, près de 1,2 millions de tonnes de déchets ont été reçus dans ces installations [20]

IV. Voies de valorisation thermochimique: application aux bois traités

La conversion énergétique du bois par voie thermochimique regroupe plusieurs procédés basés sur le craquage des biomolécules sous l'effet de la chaleur. Ces procédés se distinguent les uns des autres par leurs conditions opératoires et réactionnelles. On peut les classer en 4 catégories : la combustion, la gazéification, la pyrolyse et la liquéfaction. Dans le cas de la valorisation énergétique du bois traité, le choix du procédé est primordial en raison des substances toxiques qu'ils contiennent.

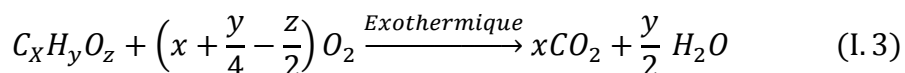
IV.1. Combustion

La combustion est une réaction chimique d'oxydation qui se produit dans l'air ou dans un milieu riche en oxygène. C'est une réaction rapide, complexe et exothermique qui se fait en trois étapes différentes :

- Le séchage et la pyrolyse: le séchage dépend du taux d'humidité du bois. Si le bois est très humide alors la durée du séchage est prépondérante. Plus on augmente la température, plus la matière organique se décompose.
- La pyrolyse et la flamme: au cours de la pyrolyse, les vapeurs dégagées sont mélangées à l'oxygène et brûlent autour du bois. Pendant cette étape, les gaz produits empêchent l'accès de l'oxygène vers l'échantillon. Ainsi, la chaleur dégagée par la réaction exothermique est celle qui entretient et accélère la pyrolyse.

- La pyrolyse lente du résidu solide: quand l'échantillon est complètement pyrolysé, le résidu solide s'oxyde avec l'excès d'air. Quand la réaction est complète les solides résiduels sont des matériaux inertes (cendres).

L'équation I.3 ci-dessous, représente la réaction de combustion d'un matériau carboné oxygéné :



La combustion du bois traité s'accompagne de la formation des dioxines et des furannes (composés chimiques très toxiques) [46, 47] ; c'est son principal inconvénient. D'où une grande pollution et le besoin d'un équipement de lavage de gaz robuste et cher. Aussi, dans le cas du bois traité au CCA, les poussières de trioxyde d'arsenic collectées sur le filtre sont très toxiques et pose des problèmes de santé aux travailleurs. Contrairement à la pyrolyse et la gazéification qui produisent du fuel et du gaz, l'énergie générée par la combustion doit être utilisée instantanément.

Tame et al. [48] ont étudié la formation des dioxines et des furannes lors de la combustion du bois traité par des solutions de préservation à base de cuivre. Ils ont montré que le cuivre et d'autres espèces chimiques dites "retardateurs de flammes" catalysent la formation des dioxines et des furannes. La figure I.11 présente la formation des dioxines résultant de la combinaison des atomes de carbone, d'oxygène et de chlore en présence d'un métal catalyseur (cuivre ou fer).

Figure I. 11. Schéma représentant les réactions de surface en présence de catalyseur lors de la formation des dioxines [48].

En dépit de tous ces inconvénients, plusieurs études ont montré l'efficacité des adsorbants minéraux pour réduire les émissions d'arsenic durant la combustion du bois traité au CCA [49, 50, 51]. Facile à reproduire et donc applicable à l'échelle industrielle, l'incinération est le mode de combustion le plus utilisé pour l'élimination des déchets toxiques. Toutefois, les incinérateurs sont soumis à plusieurs normes [52], notamment la conformité des chaudières et du dispositif de contrôle de pollution atmosphérique. De plus, l'incinération est un procédé qui a l'avantage d'être couplé à d'autres procédés industriels tels que la production du charbon ou de l'acier [21, 53, 54]. A cela on peut aussi lui associer

un processus de recyclage. En effet, l'arsenic recueilli dans les épurateurs par voie humide, peut être recyclé à l'usine de production du CCA et les cendres contenant les métaux sont traitées par voie chimique ou dans une unité de fonderie du cuivre [55].

IV.2. Gazéification

La gazéification est une réaction thermochimique qui consiste en la transformation d'un combustible solide en un combustible gazeux (CO_2 , H_2 , CH_4 ...). Après épuration, le gaz peut être utilisé dans un moteur ou dans un brûleur. La gazéification peut se faire sous différents gaz réactants : vapeur d'eau, dioxyde de carbone ou encore hydrogène. C'est une réaction endothermique qui se déroule dans un domaine de température comprise entre 800 et 1500°C [56]. La figure I.12, illustre les principales voies réactionnelles de gazéification de la biomasse. Il en ressort que la présence de certains gaz réactants détermine la prépondérance de certaines réactions. De ce fait, la quantité des produits finaux dépend fortement de l'agent gazéifiant ainsi que des conditions opératoires (température, pression, débit,...).

Figure I. 12. Principales voies réactionnelles de la gazéification de la biomasse selon Angstrom [57]

La valorisation du bois traité par gazéification a des avantages par rapport à l'incinération, notamment en ce qui concerne le problème des émissions. En effet, puisque lors de la gazéification un gaz combustible est produit, il faut le nettoyer afin de pouvoir le valoriser dans un moteur sans l'endommager. A l'inverse de l'incinération, ce nettoyage évite des émissions nuisibles. De plus, étant donné que le procédé est effectué en atmosphère pauvre en oxygène, le principal avantage de la gazéification est la quantité de gaz à nettoyer qui est moins importante que celle dégagée lors de l'incinération. Les températures de gazéification variant entre 800°C et 1500°C, les dioxines et les furannes sont éliminées.

Néanmoins, dans le cas du bois traité au CCA, ces températures élevées favorisent la formation des particules très fines ($< \mu\text{m}$) d'arsenic. D'où la nécessité d'un dispositif efficace de contrôle de la pollution de l'air pour saisir toutes ces particules. Il faut souligner que ce sont ces fines particules qui sont facilement inhalées par l'homme et sont responsables des problèmes respiratoires et des allergies cutanées [21, 58].

IV.3. Pyrolyse

IV.3.1. Généralités

La pyrolyse est une décomposition thermique qui se fait sous vide, en l'absence d'oxygène ou d'autres comburants. C'est un ensemble de réarrangements chimiques de processus complexes définis avec peu de précisions jusqu'à nos jours. Les réactions produites sont en grande partie endothermiques et exothermiques à certains stades. La quantité, la composition et les propriétés des produits de pyrolyse varient en fonction des conditions opératoires notamment la température, le temps de séjour et la vitesse de chauffage. D'un point de vue expérimental, on distingue deux grands types de pyrolyse :

- la pyrolyse lente associée à des faibles vitesses de chauffe de 10 à 20°C/min, des températures inférieures à 600°C et un temps de séjour de 60 minutes environ.
- la pyrolyse rapide dite aussi pyrolyse flash associée à des vitesses de chauffe de 300 à 800°C/min et des températures comprises entre 650°C et 850°C pour un temps de séjour de 1 à 10 minutes environ [59].

De manière générale, la pyrolyse du bois conduit à trois phases distinctes :

- une phase solide, le charbon de bois qui est un produit très riche en carbone. Il renferme la matière minérale du bois qui donne des cendres après combustion totale
- une phase liquide, les gaz condensables qui donnent lieu à leur tour à deux phases séparables par décantation : la phase aqueuse riche en solvant et une phase organique (goudrons) riche en phénols et en molécules à masse molaire élevée.
- une phase gazeuse, les gaz permanents ou incondensables constitués essentiellement de vapeur d'eau, d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone. Le gaz issu de la pyrolyse du bois est plus propre et plus adaptable à la production catalytique de combustibles liquides que le gaz de pyrolyse issu du charbon minéral [60].

Le rendement et la qualité du charbon varient considérablement en fonction des conditions opératoires mais aussi avec la nature et l'espèce du bois. Selon les conditions opératoires, il est possible de maximiser les rendements de solide, de liquide ou de gaz. Une vitesse de chauffe lente favorisera la formation de charbon alors qu'une vitesse de chauffe rapide à des températures de l'ordre de 400 à 500°C favorisera la formation des vapeurs condensables (liquide). Lorsque les températures sont supérieures à 500°C les réactions de craquage des

vapeurs en gaz permanents ont lieu. Les modes de pyrolyses et les ordres de grandeurs de chacune des ces conversions sont présentées dans le Tableau I.8 [61].

Tableau I. 8. Produits majoritaires obtenus par pyrolyse de la biomasse à pression atmosphérique selon Bridgwater [61].

Mode	Conditions	Rendement massique		
		liquide	charbon	gaz
Rapide ou flash	Température modérée ~500°C Temps de résidence de la vapeur ~1s	75%	12%	13%
intermédiaire	Température modérée ~500°C Temps de résidence de la vapeur ~15s	50%	20%	30%
Lente (carbonisation)	Température modérée ~400°C Temps de résidence des solides longs	30%	35%	35%

L'évolution typique de la masse d'un échantillon de bois lors d'une pyrolyse lente réalisée en thermogravimétrie (Figure I.13) permet de visualiser les différents phénomènes qui apparaissent pendant la montée en température.

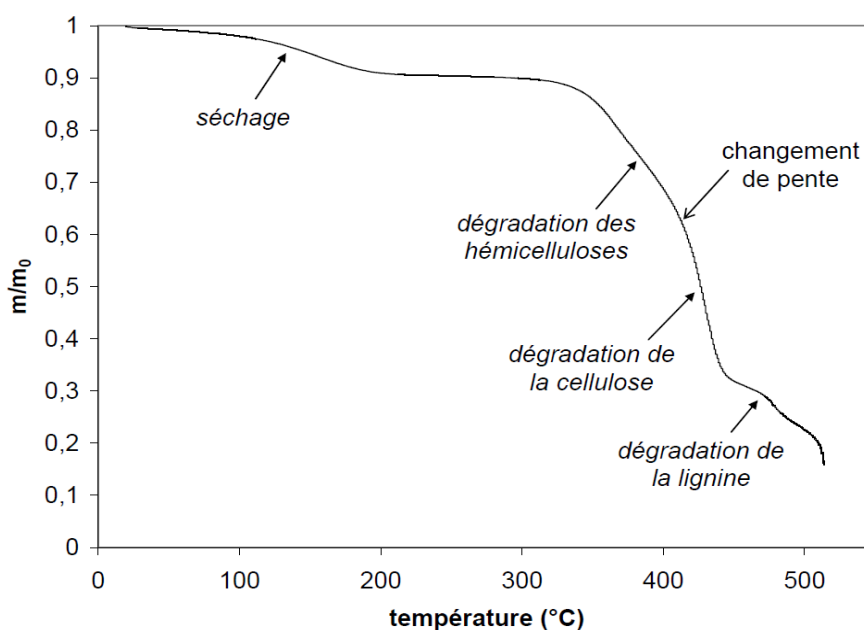


Figure I. 13. Evolution de la masse normalisée d'un échantillon de bois d'eucalyptus en fonction de la température pendant sa pyrolyse lente à pression atmosphérique et une vitesse de chauffe de 5°C/min [62]

Nous pouvons distinguer plusieurs phases en fonction du niveau de température et de l'essence du bois. Kifani-Sahban et al [62] ont identifié ces phénomènes sur l'Eucalyptus du Maroc:

- $T < 200^{\circ}\text{C}$, phase de séchage du bois au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée.
- $350^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$, dégradation des hémicelluloses ; le changement de la pente de la courbe traduit un changement de cinétique chimique. Les hémicelluloses se décomposent aisément et le monomère de xylose (ou pentose), conduirait au furfural, au furanne, à l'acide acétique et aux aldéhydes.
- $400^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$, dégradation des celluloses. La pyrolyse de la cellulose conduit par hydrolyse interne et déshydratation à un produit primaire qui est le levoglucosane. Il est stable jusqu'à environ 210°C mais se décompose à partir de 270°C pour donner de l'eau, des acides formique et acétique et des phénols.
- $T > 450^{\circ}\text{C}$, dégradation de la lignine, les lignines se décomposent par rupture des liaisons éther fragiles (C - O) en fragments aromatiques (vanilline, syringaldéhyde, phénols et crésols).
- $T \sim 600^{\circ}\text{C}$, fin de la dégradation

De nombreuses études ont été menées sur la cinétique de dégradation thermique du bois et ont conduit à l'élaboration d'un nombre important de modèles, surtout en ce qui concerne la pyrolyse lente. De manière générale il est admis que la pyrolyse du bois inclut 3 réactions primaires compétitives lors desquelles le bois produit le liquide, les gaz et le charbon. Ensuite, viennent deux réactions secondaires durant lesquelles le liquide se transforme en gaz ou en charbon.

IV.3.2. Influence des ions métalliques sur la pyrolyse du bois

L'imprégnation du bois par des agents chimiques tels que les acides minéraux, les bases minérales ou les ions métalliques a une très grande influence sur les réactions de pyrolyse. Fu et al. [63] ont étudié l'influence du chrome et du cuivre sur la répartition des produits de pyrolyse du bois. Pour cela ils ont effectué à 350°C pendant 30 min, la pyrolyse du bois imprégné et non imprégné. Les résultats sont présentés dans le Tableau I.9.

Tableau I. 9. Influence du chrome et du cuivre sur la répartition des produits de pyrolyse du bois selon Fu et al [63]

	Bois non imprégné	K ₂ Cr ₂ O ₇	CrO ₃	CrO ₃ +CuSO ₄		CuSO ₄
Concentration de Cu et Cr dans le bois (%)	-	Cr	Cr	Cr	Cu	Cu
		0.23	2.49	1.71	0.002	0.21
Charbon (%)	28,5	26,3	52,6	45,3		25
Phase organique (%)	59,6	58,5	22,6	32,3		59,1
Phase aqueuse (%)	3	10,5	14	16		4,4
Total (%)	91,1	95,3	89,2	93,5		92,8

Les résultats obtenus montrent que la présence du chrome et du cuivre à faible concentration dans le bois imprégné (respectivement 0,23 et 0,21%) n'a quasiment aucune influence sur la répartition des produits de pyrolyse. En effet le bois non imprégné, le bois imprégné de K₂Cr₂O₇ et le bois imprégné de CuSO₄ engendrent respectivement 28,5%, 26,3% et 25% de charbon. Cependant, lorsque la proportion de chrome dans le bois est considérable, la formation du charbon augmente au détriment des goudrons. On peut observer que le pourcentage massique du charbon augmente de 45,3 % à 52,6 % lorsque la concentration de chrome passe de 1,71 à 2,49 %.

Fu et al ont aussi analysé la composition chimique de la phase organique (goudrons) de chaque échantillon. Ils ont remarqué une augmentation de lévoglucosane et de levoglucosenone (produits de cellulose) et une diminution considérable de phénols (produits de lignine) dans les goudrons de bois imprégnés par rapport aux goudrons de bois non imprégné. Ils ont déduit que les ions métalliques catalysent la dépolymérisation et la déshydratation de la cellulose mais que la dégradation de la lignine n'était pas effective en présence de ces ions. Le pourcentage croissant de la phase aqueuse en fonction de la concentration des ions confirme cette hypothèse. De plus l'analyse thermogravimétrique de ces échantillons sous un débit d'azote de 60mL/min, une vitesse de chauffe de 50°C/min et une température allant de la température ambiante à 600°C a montré que contrairement au bois non imprégné, le bois imprégné se dégrade rapidement à faible température (150°C-350°C) suivi par une faible décomposition à haute température (> 400°C). Ceci explique le

fait que la décomposition de la lignine ne soit pas effective. Ce phénomène est plus accentué dans le cas du bois imprégné de CrO_3 (2,49% de Cr).

Richard et Zheng [64] ont observé le même phénomène en étudiant l'influence du lithium, du potassium, du calcium et du fer sur la pyrolyse du bois. Dans ce cas, le fer avait le plus d'influence.

Wang et al [65] ont étudié l'influence de l'acide borique sur la pyrolyse du bois par analyse thermogravimétrique, sous un débit d'azote de 50mL/min, une vitesse de chauffe de 10°C/min et une température allant de la température ambiante à 800°C. Ils ont conclu que l'acide borique catalyse la déshydratation et l'élimination des groupements oxygénés des hémicellulose et de la cellulose à basse température (100°C-300°C). De plus l'acide borique augmente la formation du char. Ces ions sont dits 'retardateurs de flamme'.

IV.3.4. Pyrolyse du bois traité

La pyrolyse du bois traité, notamment la pyrolyse du bois traité au CCA a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années [66, 67].

Fu et al [68] ont étudié l'effet du CCA sur les produits de pyrolyse de bois ainsi que la répartition de chaque métal dans le charbon obtenu (tableau I.10).

Tableau I. 10. Rendements des produits de pyrolyse sur le bois traité et non traité [68].

Conditions opératoires	Temps de séjour (min)	60			30
	Température de pyrolyse (°C)	275	300	325	350
Bois traité au CCA	charbon (%)	73,6	46,3	30,6	30,2
	goudrons (%)	14,6	34,9	46,4	57,7
	phase aqueuse (%)	7,9	11	12,4	4,6
Bois non traité	charbon (%)	73,3	52,8	28,2	28,5
	goudrons (%)	14,5	29,2	19,1	13,8
	phase aqueuse (%)	7,7	18	26,6	24,6

Ils ont montré que lorsque la température augmente, la formation du char diminue au profit des goudrons que le bois soit traité ou non. Cependant à partir de 325°C, le pourcentage

de charbon est plus élevé dans le cas du bois traité au CCA que dans le cas du bois non traité. Par ailleurs, ils ont remarqué que lorsque la température augmente, la quantité d'arsenic dans le charbon diminue tandis que celle du chrome et du cuivre augmente. Ce qui montre que la volatilité de l'arsenic augmente avec la température.

Helsen et Bulk [69] ont mis au point une installation de pyrolyse lente du bois traité au CCA en intégrant un système de lavage de gaz (condensables et incondensables) et un filtre de gaz incondensable (voir Figure I.14). Ils ont étudié l'influence de la température (280°C, 300°C, 320°C) et du temps de séjour (20 min, 40 min, 60 min) sur la pyrolyse du bois traité au CCA. L'analyse du cuivre, du chrome et de l'arsenic dans le charbon a montré que la volatilisation de ces métaux augmente avec la température et le temps de séjour. Dans le charbon obtenu à 300°C et 20 min ils ont constaté la présence de 100% de cuivre et de chrome et de 90% d'arsenic. Ils ont ainsi conclu que la pyrolyse à 300°C pendant 20 minutes correspond aux conditions opératoires optimales pour retenir la quasi-totalité du CCA dans le charbon.

Figure I. 14. Montage expérimental d'une installation de pyrolyse lente selon Helsen et Bulk [69]

Peu de travaux ont été menés sur la pyrolyse du bois traité au CCB. Wehlte et al [70] ont effectué la pyrolyse flash sur le bois traité au CCB à des températures variant de 300°C à 700°C. Ils ont remarqué une légère diminution de la quantité de gaz et une légère augmentation de celle de charbon. De plus, l'analyse du liquide de pyrolyse a révélé des composants identiques mais en proportions différentes dans le cas du bois traité au CCB comparé au bois non traité. Par exemple, Ils ont trouvé six fois plus de levoglucosane dans le liquide du bois traité par rapport au liquide du bois non traité. En revanche, de 400°C à 500°C le pourcentage d'hydroxyacétaldéhyde chute de 21% à 4.5% dans le cas du bois non traité et reste constant à 1,5% dans le cas du bois traité.

Wehlte et al se sont aussi intéressés à la distribution des métaux dans le charbon. De 400°C à 525°C ils ont remarqué que la quantité de cuivre varie de 85% à 65%, la quantité de chrome de 82% à 69% et celle du bore de 98% à 92%. Ces résultats sont similaires à ceux observés par Helsen et Bulk sur la pyrolyse lente du bois traité au CCA.

Lors de la pyrolyse du bois traité, le bois imprégné se comporte différemment du bois naturel sous l'effet de la chaleur. La répartition des produits de pyrolyse varie en fonction de la température, du temps de séjour et des interactions entre les métaux et le bois. On peut ainsi en conclure que la pyrolyse lente est une alternative à la valorisation énergétique des bois traités. En effet, en plus de réduire la quantité de déchets, la pyrolyse lente permet de capter la quasi-totalité des métaux dans le charbon. Les produits de pyrolyse ainsi obtenus peuvent être valorisés comme les produits de pyrolyse issus de la biomasse (voir Figure I.15).

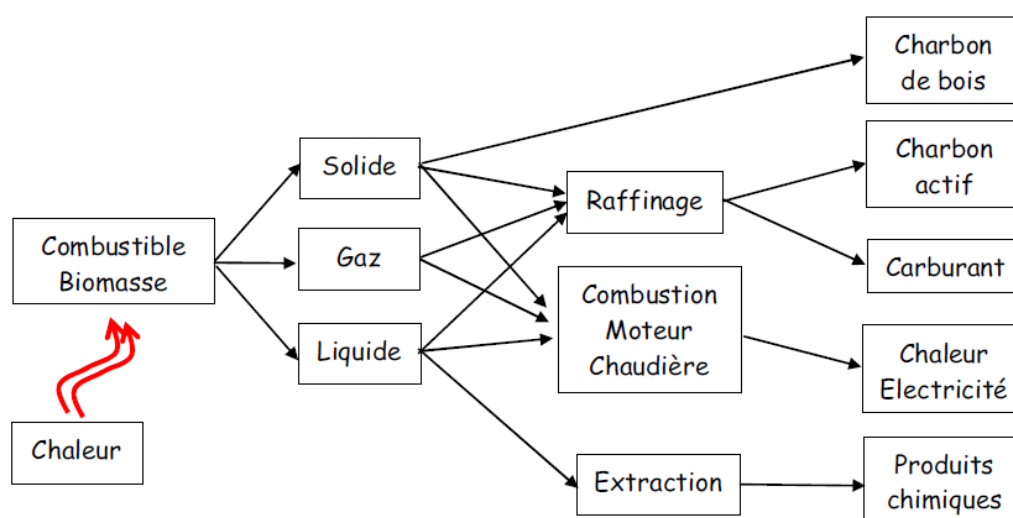


Figure I. 15. Produits issus de la biomasse et leurs utilisations

IV.4. Liquéfaction

IV.4. 1. Généralités

La liquéfaction (ou hydroliquéfaction) consiste à transformer directement par voie thermochimique sous pression, un matériau solide en un liquide organique à teneur en O₂ réduite et à ratio H/C proche de celui des hydrocarbures fossiles. Ce processus de transformation permettrait la production directe de carburants liquides. Le matériau solide réduit en particules est mis en solution dans un solvant aqueux (on parle d'hydrolyse) ou dans un solvant organique (c'est la solvolysé).

Les produits de la liquéfaction sont le liquide, les gaz ainsi que le résidu solide ou coke. Le liquide obtenu est très complexe, il contient de l'eau, du solvant ainsi que des produits dérivés du bois issus de la dépolymérisation des carbohydrates et de la lignine. La recherche de sa

composition nécessite un fractionnement (fraction légère ou huile, fraction aqueuse, fraction lourde ou goudrons).

La liquéfaction est très sensible aux conditions opératoires mais le nombre de paramètres qui influent sur les résultats est limité. Le Tableau I.11 indique les différents paramètres utilisés dans la recherche sur la liquéfaction du bois [71].

Tableau I. 11. Quelques paramètres influençant la liquéfaction du bois [71]

Température (°C)	230-450
Pression (bar)	0-500
Temps de réaction (h)	0-5
Granulométrie	Poudre, sciure, copeaux
Gaz réducteur	Hydrogène, oxydes de carbone, mélange H ₂ /oxydes de carbone
Catalyseurs	Hydroxyde alcalins, bicarbonates, métaux (Zn, Cu, Ni,...), oxydes métalliques, Formiates, acides, I ₂ , COS, ZnCl ₂ , Fe(OH) ₃ , cendres de bois

Les grandeurs principales qui permettent de mesurer la capacité d'une réaction de liquéfaction à produire de l'huile, la qualité de celle-ci ainsi que l'efficacité du procédé sont le taux de conversion du solide, le rendement en huile ainsi que les analyses élémentaires.

- Le taux de conversion (équation I.4) représente le pourcentage de matière sèche initiale convertie soit en gaz, soit en solide, soit en liquide. La quantité d'huile est définie généralement comme étant la partie soluble dans l'acétone. Le résidu solide insoluble dans l'acétone est déduit par différence. Ainsi l'on mesure l'aptitude de la réaction à convertir la matière lignocellulosique en gaz ou en liquide. Il est indispensable dans un procédé d'atteindre une conversion proche de 100%, ceci pour éviter des problèmes de séparation très coûteux.

Taux de conversion (%)

$$= \left(1 - \frac{\text{masse de résidu solide insoluble dans l'acétone}}{\text{masse de matière sèche}} \right) * 100 \quad (I.4)$$

- Le rendement en huile (équation I.5) est le pourcentage de matière sèche transformée en huile. C'est donc l'aptitude de la réaction à liquéfier le bois. Le rendement est un critère déterminant dans la rentabilité économique du procédé.

$$\text{Rendement en huile (\%)} = \left(\frac{\text{masse d'huile obtenue}}{\text{masse de matière sèche}} \right) * 100 \quad (I.5)$$

- Les analyses élémentaires permettent de déterminer le pourcentage en poids, principalement de carbone et d'hydrogène mais aussi des composés comme l'azote et le soufre. Par différence on obtient le pourcentage d'oxygène. La composition élémentaire permet de calculer le rapport (H/C) du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de carbone, rapport qui est caractéristique d'un hydrocarbure.

La liquéfaction directe du bois a été chronologiquement la première approche pour produire des fuels liquides ainsi que des produits chimiques. A la différence de la pyrolyse avec laquelle le traitement thermique conduit à une dépolymérisation des macromolécules du bois (carbohydrates et lignine), des réactions supplémentaires sont induites en liquéfaction par la présence de gaz réducteur et de catalyseur. La formation de résidu solide (coke) est fortement diminuée, car les réactions de recondensation et de recombinaison des produits, suite à un crackage thermique sont réduites. Ainsi des rendements en huile allant jusqu'à 95% peuvent être obtenus [70]. Beauchet et al. [72] ont proposé un schéma du mécanisme réactionnel de liquéfaction entre 300°C et 450°C (Figure I.16).

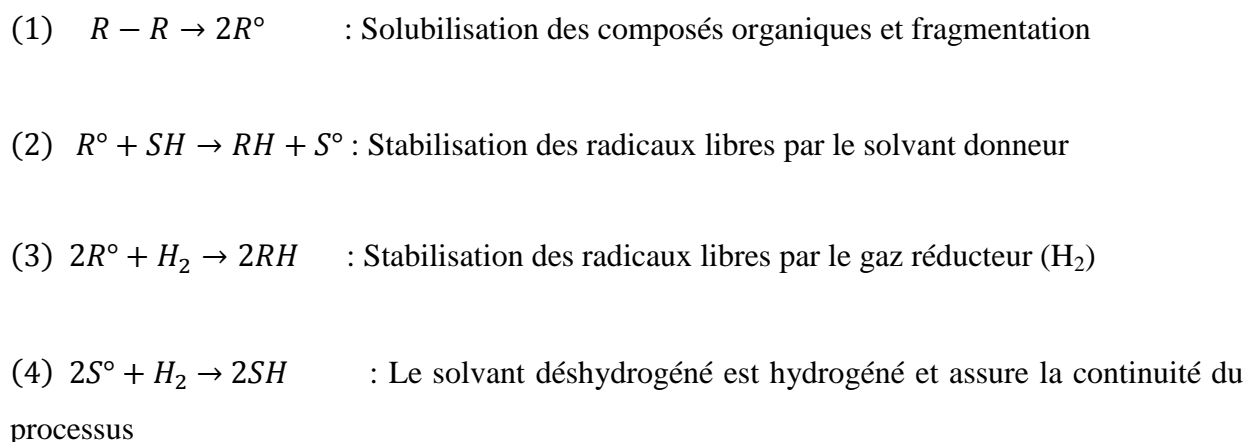


Figure I. 16. Schéma du mécanisme réactionnel de la liquéfaction de la biomasse entre 300°C et 450°C [72]

Les macromolécules constituant la cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont reliées par des radicaux, ceux-ci sont saturés et stabilisés par l'activité catalytique de l'hydrogène pour donner des produits à poids moléculaire faible.

Dans l'ambition de substituer le fuel charbonnier au fuel pétrolier, plusieurs études ont été menées sur l'hydroliquéfaction du charbon avec une évolution fluctuante durant les dernières décennies. [73-75]. Il en ressort que le taux de conversion du charbon en fuel dépend avant tout de son rang. Les charbons de haut rang (%C > 88) sont moins réactifs que les charbons de bas rang (% C < 80). Néanmoins les paramètres tels que la pression du gaz réducteur, la température, le temps de réaction, les catalyseurs ajoutés ou la matière minérale ainsi que la nature du solvant influencent aussi bien la liquéfaction du charbon que la liquéfaction du bois [74].

IV.4. 2. Influence des ions métalliques sur la liquéfaction du bois

Dans les procédés de liquéfaction il est usuel d'utiliser des combinaisons de divers métaux tels que le cobalt, le molybdène ou le nickel déposés sur de l'alumine. Le fer, sous forme d'oxyde est l'un des métaux le plus utilisés car il permet d'améliorer le taux de conversion du bois (ou charbon) en liquide et simultanément de minimiser la formation d'eau et de gaz [77]. Ces métaux sont des catalyseurs hétérogènes et jouent un rôle sélectif ayant pour objectif l'hydrogénation des radicaux libres produits par la rupture thermique de la structure interne du bois. D'autres catalyseurs tels que les oxydes alcalins, les carbonates et les bicarbonates, ainsi que les métaux comme le zinc, le cuivre et le nickel sont fréquemment utilisés [78]. Le fait de ne pas utiliser des catalyseurs a pour conséquence directe la recombinaison des radicaux suivi d'une augmentation de la quantité de résidu solide ainsi que l'obtention de produits ayant un poids moléculaire élevé.

Bestue-Labazuy et al. [79] ont étudié l'activité catalytique de plusieurs composés à base de fer sur la liquéfaction du bois de peuplier (70g) à 340°C dans de l'eau (300g) sous pression de gaz réducteur (hélium ou hydrogène) pendant 30 min. Ils ont observé qu'en augmentant la quantité de fer (de 5 à 20g), le rendement en liquide est passé de 44,5% à 48,7%. C'est au début de la réaction que le fer exercerait son activité catalytique et serait ensuite transformé en Fe₂O₃, non actif. Rezzoug et Cappart [72] ont comparé l'influence du fer (Fe), du Nickel-Molybdène (Ni-Mo) et du Cobalt-Molybdène (Co-Mo) sur le traitement du liquide issu de la liquéfaction du bois dans l'éthylène glycol. Ils ont montré qu'en présence

du Fe, la fraction aqueuse dans le liquide était de 7% et autour de 20% en présence de Ni-Mo ou de Co-Mo. Ces derniers jouent un grand rôle dans l'hydrogénation et la désoxygénation du liquide de liquéfaction permettant ainsi l'obtention d'une huile ayant un faible taux d'oxygène et un ratio H/C proche de celui des hydrocarbures fossiles.

Minowa et al [80] ont étudié l'influence du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du Nickel (Ni) sur l'hydroliquéfaction de la cellulose dans de l'eau de 200°C à 350°C. Ils ont remarqué que la cellulose se décompose à 220°C sans catalyseur et à 180°C en présence de Na_2CO_3 . En plus de catalyser la décomposition de la cellulose, le Na_2CO_3 inhibe la formation de résidu solide et augmente la fraction de la phase aqueuse dans le liquide. De même le Ni augmente la fraction aqueuse dans le liquide ainsi que la formation de gaz (CH_4) par les réactions de déshydratation et de décarboxylation ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Beauchet et al [72] ont fait les mêmes observations sur l'hydroliquéfaction du bois dans la tétraline à 330°C sous pression d'hydrogène en présence de Nickel. Ils ont ainsi établi un schéma de ce mécanisme réactionnel (Figure I.17).

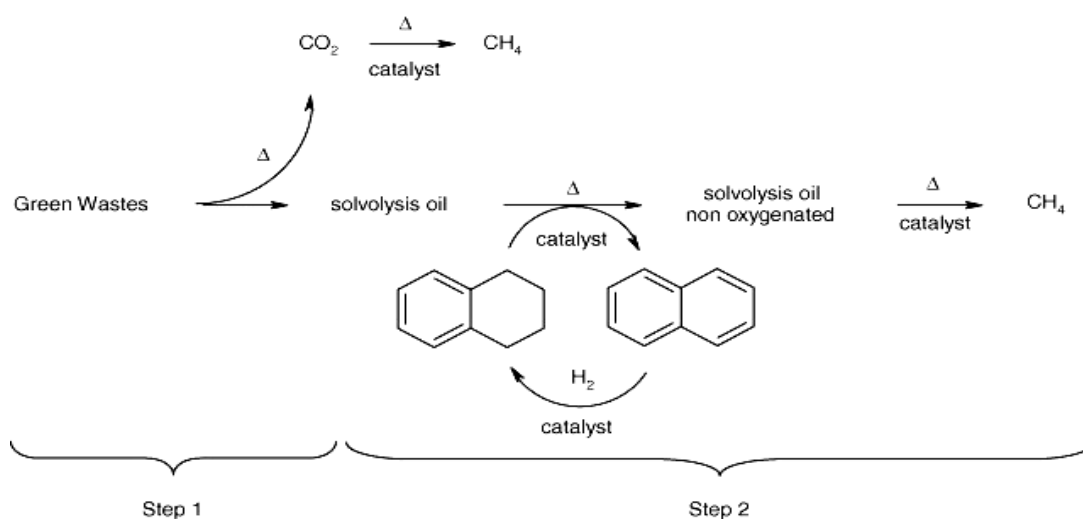


Figure I. 17. Schéma du mécanisme réactionnel de l'hydroliquéfaction de biomasse dans la tétraline en présence de Nickel [72]

De plus ils se sont intéressés à l'influence de ces catalyseurs sur la qualité du liquide obtenu. Ils ont remarqué que les catalyseurs n'ont pas d'effet significatif sur la fraction d'huile dans le liquide mais améliore nettement sa qualité. Le Ni diminue le taux d'oxygène et augmente le taux d'hydrogène de l'huile améliorant ainsi son pouvoir calorifique (32,1 MJ/kg sans catalyseur et 36,2 MJ/kg avec le Ni). Il convient toutefois de signaler que ces catalyseurs ont

une durée de vie courte, qu'ils sont difficiles à remplacer ou régénérer et qu'ils ont un coût élevé.

Il a également été vérifié que certains constituants de la matière minérale du charbon présentent une action catalytique dans la liquéfaction du charbon [78]. De cette façon, les charbons ayant une grande quantité de cendres et étant liquéfiés sans catalyseur, présentent des résultats élevés de conversion du charbon [76].

Les catalyseurs semblent avoir 4 fonctions : diminuer la sévérité des conditions de réaction, régénérer le solvant par réhydrogénation et simultanément stabiliser les radicaux libres, accélérer la rupture de la structure du bois par hydrogénolyse et enfin éliminer les hétéroatomes par décomposition des composés organiques azotés, sulfurés ou oxygénés. Dans ce dernier cas on parle d'hydrodéoxygénation [74].

IV.4.3. Liquéfaction du bois traité

La liquéfaction du bois traité n'a été que très peu explorée. Les recherches effectuées récemment n'ont pas pour objectif de produire du biocarburant mais uniquement de recycler le bois et les métaux qu'il contient après extraction thermique ou chimique.

C'est dans ce contexte que Lin et al. [40] ont effectué la liquéfaction du bois traité au CCA dans un mélange polyéthylène-glycol en présence de catalyseur (fer) pendant 120 minutes à une température de 150°C. De même Pan [81] a étudié l'influence de la température et du temps de liquéfaction du bois traité au CCA sur l'extraction du CCA.

Catallo et al [42] ont étudié l'hydrolyse du bois traité au CCA ainsi que du bois traité au pentachlorophénol (PCP) en conditions supercritiques. Ils ont conclu que ce procédé est une bonne approche pour le recyclage des déchets de bois traité parce qu'il permet :

- de réduire la quantité de déchets,
- de faire une valorisation matières des boues du bois décontaminé,
- d'éviter la formation de gaz polluants,
- et de valoriser la fraction organique (très faible fraction)

Toutes ces études ont fait l'objet des méthodes d'extraction thermique (cf III.3.2.1).

V. Conclusions

Parmi les différents types de biomasse valorisables par voie thermochimique, les déchets de bois représentent une grande source d'énergie. Ces déchets incluent des produits usagés ou en fin de vie comme le bois de démolition, les déchets ligneux d'emballages ou les résidus des entreprises de transformation du bois. Il n'est cependant pas possible de valoriser énergétiquement tous les déchets de bois tels que les bois traités qui sont considérés comme des déchets industriels dangereux (DID). Des lois détaillées établissent des règles d'utilisation des différentes classes de bois en application thermique. En parallèle, bien que les industriels soient tenus de respecter les normes quant à l'émission des métaux et des matières inorganiques dans l'air, la connaissance partielle de la composition en composés dangereux de ces déchets ainsi que le coût lié à leur valorisation rendent inopérantes la réglementation.

Il ressort de ce chapitre que les déchets de bois traités représentent un gisement important en France d'environ 2,470 millions de tonnes par an. Ces déchets contiennent en majorité de la créosote, des sels de CCA ainsi que des sels de CCB. Parmi les différents procédés thermochimiques de valorisation énergétique seules l'incinération et la pyrolyse sont à ce jour exploitées à l'échelle industrielle pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités. L'incinération pour la production de chaleur et la pyrolyse pour la production de charbon. Bien que les installations d'incinération et de pyrolyse soient réglementées et adaptées aux déchets de bois traités, il n'en demeure pas moins qu'une partie des polluants soient inévitablement rejetés dans l'atmosphère.

Afin de valoriser énergétiquement les déchets de bois traités sous forme de biocarburant, la revue bibliographique positionne la pyrolyse lente et la liquéfaction comme des procédés thermochimiques à la fois adéquats, prometteurs et innovants. En effet, les données bibliographiques montrent que la pyrolyse lente permettrait de transformer le bois traité en charbon. Ce charbon contiendrait la quasi-totalité des métaux présents dans le bois traité évitant ainsi l'émission des polluants dans l'atmosphère. De plus il apparaît clairement de la littérature portant sur la liquéfaction, que les taux de conversion de bois ou de charbon en biocarburant sont importants et dépendent des paramètres tels que la température, la pression du gaz réducteur, le solvant utilisé et bien d'autres paramètres. Cependant la liquéfaction est un procédé peu exploité dans la production de biocarburant à partir des déchets de bois traités. Ainsi, faire le choix de la liquéfaction du bois traité ou de la liquéfaction du charbon issu du bois traité représente un défi à caractère innovant.

La suite du travail s'inscrit dans un cadre général de développement de nouvelles filières énergétiques. La pyrolyse et la liquéfaction seront explorées et mises en œuvre pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités aux sels de CCB en bio-huile. Ceci en répondant à la fois aux besoins accrus de substitution des énergies fossiles mais aussi aux exigences économiques et aux exigences environnementales de plus en plus sévères.

Chapitre II. Matériaux utilisés, méthodologie de préparation et d'analyses.

Afin de valoriser des déchets de bois traités en biocarburant, notre choix s'est porté sur deux procédés thermochimiques à savoir la pyrolyse et la liquéfaction. Ces procédés ont été développés dans le but de valoriser tout type de déchets de bois traités et notamment les déchets de bois traités au CCB (cuivre, chrome, bore). Pour ce faire, la première partie de ce chapitre présente la méthodologie de préparation du bois traité au CCB. Ce dernier a été préparé en laboratoire afin de mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de la dégradation thermique des déchets quelconque de bois traités. La seconde partie de ce chapitre décrit le dispositif utilisé pour l'approche expérimentale de la pyrolyse et de la liquéfaction. La troisième partie quant à elle présente les bilans effectués sur les différents procédés ainsi que les techniques utilisées pour l'analyse thermique, chimique et physico-chimique du bois et de ses produits de pyrolyse et de liquéfaction. De plus, la méthodologie des plans d'expérience utilisée pour l'optimisation du procédé de liquéfaction sera décrite.

I. La matière première

La formulation de CCB qui est un mélange de sels métalliques de chrome, de cuivre et de bore a été largement utilisée comme agent de préservation du bois pour répondre aux toxicités concernant le CCA (chrome, cuivre, arsenic) en remplaçant l'arsenic par le bore. En France, les principaux détenteurs de déchets de bois traités sont France Télécom et EDF. France Télécom estime son flux sortant de poteaux électriques en fin de vie entre 20.000 et 30.000 tonnes/an et EDF déclare un flux constant entre 3000 et 5000t/an. Ces poteaux sont à 75% créosotés et à 25% traités soit au CCA soit au CCB. Plusieurs études ont été menées sur la dégradation thermique du bois traité au CCA, mais très peu sur le bois traité au CCB bien qu'il existe un gisement important de déchets de bois traités au CCA et au CCB. D'où notre intérêt de mener avant tout cette étude sur des bois traités au CCB et d'étendre ensuite l'étude à des déchets quelconque de bois traités.

I.1. Le bois traité au CCB

Les essences de bois choisies pour cette étude sont un mélange de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*), de pin maritime (*Pinus pinaster*) et de pin douglas (*Pseudotsuga menziesii*). Ces essences résineuses très connues en France ont été choisies en raison de leur grande imprégnabilité. Afin de comprendre l'influence des sels métalliques de chrome, de cuivre et de bore sur la dégradation thermique du bois, plusieurs traitements ont été effectués sur le bois. D'une part le bois a été traité avec des sels de cuivre, de chrome et de bore pris séparément. Ensuite, le bois a été traité avec les mêmes sels métalliques en mélange conformément à la formulation industrielle de CCB. D'autre part deux procédés d'imprégnation ont été utilisés : l'imprégnation par trempage et l'imprégnation vide-pression.

I.1. 1. Les sels métalliques de cuivre, de chrome et de bore pris séparément

La formulation de CCB la plus répandue est un mélange de dichromate de sodium ou de potassium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$), de sulfate de cuivre (CuSO_4) ainsi que de borax ou d'acide borique ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; H_3BO_3). Pour le traitement, le bois a été finement broyé en particule de taille comprise entre 1mm et 2 mm puis imprégné par vide-pression. Pour cela, les échantillons ont été placés dans un autoclave. Le vide a été fait dans l'autoclave jusqu'à 0,9 bars pendant 10 minutes. Ensuite l'autoclave a été pressurisé jusqu'à 8 bars pendant 60 minutes.

Le bois ainsi gorgé de la solution est ensuite séché dans une étuve à 105°C pendant 72h puis stabilisé à atmosphère ambiante à l'air libre. Le tableau II.1, présente les différents sels métalliques utilisés ainsi que la concentration de chrome, de cuivre et de bore contenue dans chaque échantillon de bois après traitement.

Tableau II. 1. Concentration des métaux dans les différents échantillons de bois traités aux sels métalliques pris séparément.

Echantillons	Sels métalliques	Concentration des métaux dans le bois (ppm)		
		Cr	Cu	B
Bois non traité (Bnt)	-	0.39±0.11	1.83±0.45	1.53±0.09
Bois traité au chrome (Bt-Cr)	KCr(SO ₄) ₂ , 12H ₂ O	1288±36	-	-
Bois traité au cuivre (Bt-Cu)	CuSO ₄ , 5H ₂ O	-	1869±65	-
Bois traité au bore (Bt-B)	Na ₂ B ₄ O ₇ , 10H ₂ O	-	-	645±5.18

I.1. 2. Les sels métalliques de cuivre, de chrome et de bore en mélange

La formulation de CCB utilisée est un mélange de sels métalliques d'alun de chrome (KCr(SO₄)₂), de sulfate de cuivre (CuSO₄) ainsi que d'acide borique (H₃BO₃). Les proportions de chaque sel dans la formulation de CCB sont conformes à celles utilisées dans la formulation industrielle des sels de CCB de concentration 5%. Certains échantillons de bois ont été imprégnés par trempage et d'autres ont été imprégnés par vide pression afin de comprendre l'influence du procédé de préservation sur la dégradation thermique du bois traité. L'imprégnation par trempage s'est faite pendant 24h. Elle consiste simplement à tremper le bois dans la solution d'imprégnation. Ces échantillons ont ensuite été séchés dans une étuve à 105°C pendant 72h avant d'être stabilisés à température ambiante et pression atmosphérique. En ce qui concerne l'imprégnation vide-pression, elle a été effectuée comme expliqué précédemment.

Le tableau II.2 résume les pourcentages des différents sels utilisés ainsi que les concentrations de cuivre, de chrome et de bore dans chaque échantillon de bois après traitement.

Tableau II. 2. Concentration des métaux dans les différents échantillons de bois traités aux sels métalliques en mélange.

Sels métalliques		Sels de CCB (5%)	Concentration moyenne des métaux dans le bois traité (ppm)	
			Imprégnation par trempage	Imprégnation par vide-pression
			24h	60 min
KCr(SO ₄) ₂ , 12H ₂ O	Cr	34%	6025	4030
CuSO ₄ , 5H ₂ O	Cu	37%	21363	11060
H ₃ BO ₃	B	28,7%	9728	6260

Les échantillons de bois traités au CCB présente une couleur verdâtre en raison de la présence du cuivre (voir Figure II.1.a).

a



b



Figure II. 1. a-échantillon de bois traité au CCB, b- autoclave d'imprégnation du bois du laboratoire Woodenha, c- principe d'imprégnation par vide-pression du *Dr Wolman*

II. Pilotes d'essai et instrumentation

Pour la valorisation des déchets de bois traités en biocarburant, nous avons choisis d'utiliser deux procédés thermochimiques : la pyrolyse et la liquéfaction. Un réacteur à lit fixe a été conçu pour chaque procédé afin d'atteindre l'objectif fixé.

II.1. Réacteur de pyrolyse discontinu à lit fixe

II. 1.1. Description de l'installation

Pour les expériences de pyrolyse, 2 réacteurs ont été utilisés. Ce sont des pilotes de laboratoire adaptés pour une utilisation en discontinue. Ils sont en inox et de forme cylindrique. Les deux réacteurs ont un diamètre interne de 9,5 cm et une épaisseur de 5 cm. Cependant, ils ont un lit actif de 10 cm pour le réacteur N°1 et 14 cm pour le réacteur N°2. Ils sont isolés par de la laine de verre et de l'aluminium afin de réduire les pertes thermiques.

La Figure II.2 ci-dessous présente le montage du processus ainsi que les deux réacteurs.

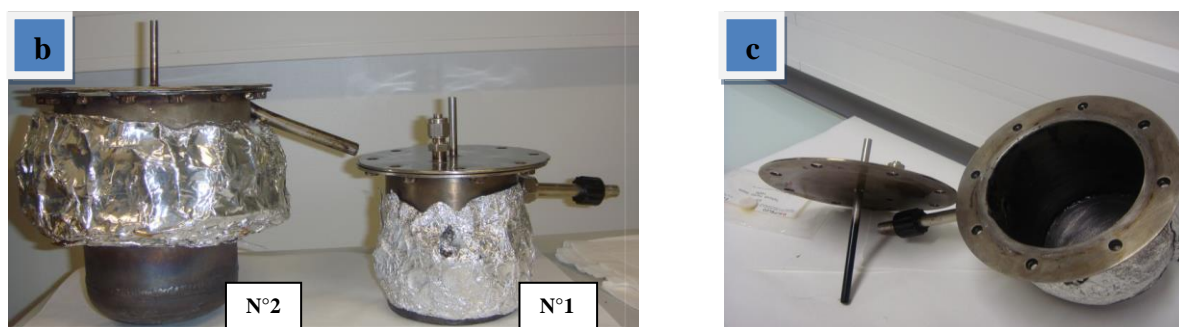


Figure II. 2. a-installation de pyrolyse, b et c- réacteur 1 et 2 de pyrolyse

Le réacteur est alimenté en charge totale au début de la pyrolyse puis il est scellé et chauffé par une résistance électrique de puissance maximale 380W. La température du milieu réactionnel est régulée à l'aide d'un régulateur P.I.D (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée) et contrôlée par un thermocouple de type k (chromel/alumel) placé au centre du réacteur. Pendant le processus de pyrolyse, les gaz sont condensés en sortie du réacteur dans un réfrigérant à eau et le condensat est recueilli dans un ballon pour être pesé et analysé. Les gaz non condensables passent dans une ampoule dans laquelle plusieurs prélèvements sont effectués en fonction de la température pour des analyses. A la fin du processus, le résidu solide formé dans le réacteur est pesé et analysé.

II.1.2. Milieu réactionnel

Pour les expériences de pyrolyse, nous avons utilisé le bois traité au cuivre (bt-Cu), le bois traité au chrome (bt-Cr), le bois traité au bore (bt-B), le bois traité au CCB (bt-CCB) ainsi que les déchets de bois traités. Les paramètres tels que la température, le temps de réaction ainsi que la vitesse de chauffe ont été variés pour optimiser la production du charbon mais aussi pour y retenir le maximum de métaux présents dans le bois traité.

II.2. Le réacteur de liquéfaction

Le réacteur de liquéfaction de la Figure II.3 a été conçu par le bureau d'étude ATOMECA de la société SAMCO. Il a été conçu pour répondre à notre cahier de charge qui se résume comme suit :

- Le réacteur doit être équipé d'un réseau d'injection de gaz réducteur (N_2 , CO_2 et H_2).
- La puissance de chauffe du réacteur doit être suffisante pour atteindre des températures allant jusqu'à $450^\circ C$, car à cette température la liquéfaction du bois ou du charbon est complète.
- Le réacteur doit être étanche et susceptible de supporter des pressions allant jusqu'à 200 bars ; ceci en prévision de la montée en pression des gaz sous l'effet de la température.
- Le corps de chauffe du réacteur doit être amovible pour permettre un refroidissement plus rapide
- Le dispositif ne doit pas présenter de danger particulier pour l'utilisateur (asphyxie, incendie, encombrement,...).
- L'instrumentation de l'installation doit permettre de contrôler la pression d'injection du gaz réducteur, la pression et la température dans le réacteur ainsi que la consommation énergétique de la réaction.

II.2.1. Description de l'installation de liquéfaction

Le réacteur de liquéfaction est fabriqué en acier inoxydable (inox) et possède un volume de 990ml. La fermeture du réacteur se fait par vis-écrous et l'étanchéité est assurée par joint de cuivre et fibre de carbone. Le corps du réacteur coulisse par rapport au couvercle et l'isolant coulisse avec le corps de chauffe hors du réacteur afin de faciliter le refroidissement du réacteur.

La puissance de chauffe embarquée est de 20kW et l'installation est dimensionnée pour une température maximale de 450°C et une pression maximale de 190 bars. Une soupape de sécurité est prévue dans le cas où la pression dans le réacteur serait supérieure à 190 bars.

Figure II. 3. Banc d'essai de l'installation de liquéfaction

L'alimentation des gaz réducteurs se fait via des vannes manuelles dont les manomètres sont reliés au système d'acquisition. Par ailleurs un système de purge est prévu pour vider les conduites de gaz qui alimentent le réacteur. Les gaz sortant du réacteur peuvent être purgés ou prélevés pour des analyses via une vanne et une conduite tubulaire. Le débit de chaque fluide est mesuré avec un débitmètre capable de mesurer entre 0.064 l/min et 3.2 l/min. Des thermocouples ont été placés dans la paroi du réacteur afin d'avoir la température à la paroi ou la température de consigne. De plus, un thermocouple et un capteur de pression (manomètre à tube de bourdon) ont été placés au sein même du réacteur pour avoir la température et la pression réelles de la réaction. Les données sur la pression, les températures (température de consigne et température dans le réacteur), le débit des gaz ainsi que la puissance électrique en temps réel sont récupérés à l'aide du système d'acquisition. L'armoire électrique permet de fixer la température de consigne et de démarrer ou d'arrêter le chauffage du réacteur.

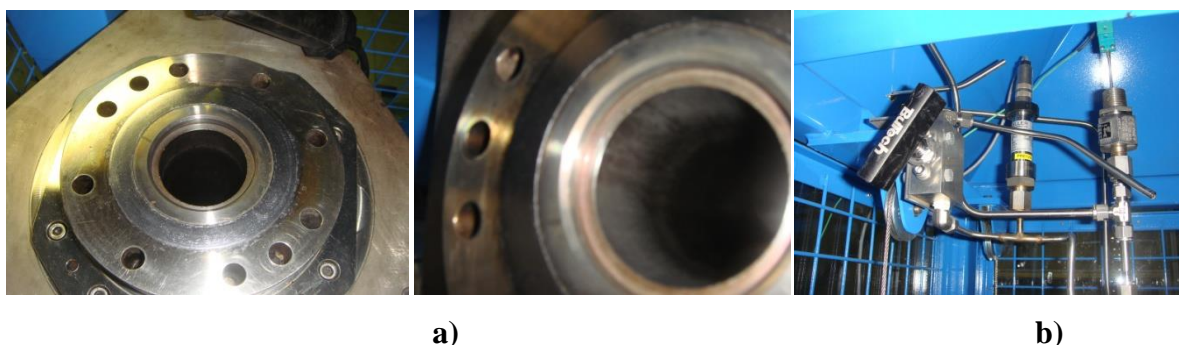


Figure II. 4. a-réacteur de liquéfaction, b-sortie des gaz du réacteur

II. 2.2. Le milieu réactionnel

Comme nous avons pu le voir dans la revue bibliographique, la liquéfaction est très sensible aux conditions opératoires mais le nombre de paramètres qui influent sur les résultats est limité. Le solvant, la pression du gaz réducteur ainsi que les catalyseurs jouent un grand

rôle dans la liquéfaction en plus de la température et du temps de réaction. Tous ces paramètres seront variés afin d'optimiser le taux de conversion de la matière première en biocarburant propre (sans métaux lourds). Les paramètres cités précédemment dépendent les uns des autres mais aussi de la matière première à liquéfier. Pour nos expérimentations, nous avons utilisé comme matières premières le bois (bois traités au CCB et déchets de bois traités) ainsi que le charbon issu de la pyrolyse du bois traité au CCB. Sur la base de la revue bibliographique, nous avons choisi les solvants adaptés à ces matières premières ainsi que quelques catalyseurs synthétiques pour améliorer les conditions opératoires de liquéfaction et la qualité du biocarburant. Le gaz réducteur utilisé est l'hydrogène. Le Tableau II.3 résume les matériaux utilisés dans le milieu réactionnel de liquéfaction

Tableau II. 3. Catalyseur, solvant et matières premières utilisés pour les expériences de liquéfaction

La matière première	Les solvants utilisés	Les catalyseurs synthétiques
Charbon obtenu aux conditions optimales de pyrolyse du bois traité au CCB	Tétraline	Al_2O_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgO
	Ethanol	
Bois traité au CCB	Tétraline	
	Ethanol	
Déchets de bois traité	Tétraline	
	Ethanol	

a) Les solvants utilisés

Les solvants jouent un rôle important dans le procédé de liquéfaction. Leur efficacité est évaluée en fonction du taux de conversion de la matière première en liquide et de la qualité de ce dernier. Pour nos expériences, la tétraline et l'éthanol sont les solvants modèles.

La tétraline ou 1, 2, 3, 4-tétrahydronaphtalène est un hydrocarbure de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ dont la structure est similaire à celle du naphtalène mais dont l'un des cycles est saturé (voir Figure II.5).

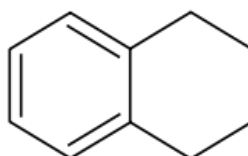


Figure II. 5. Structure de la tétraline.

La tétraline se présente sous forme d'un liquide incolore, limpide et d'odeur caractéristique décrite comme celle d'un mélange de benzène et de menthol. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques et dissout un grand nombre de substances telles que les graisses, les huiles, les résines, etc

L'éthanol ou alcool éthylique est un alcool de formule semi développée $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. C'est un liquide incolore, inflammable, volatil et miscible à l'eau en toutes proportions. L'éthanol est également miscible à la plus part des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques.

Les caractéristiques principales de ces solvants sont données dans le Tableau II.4.

Tableau II. 4. Principales caractéristiques physiques de la tétraline et de l'éthanol.

Caractéristiques	Tétraline	Éthanol
Masse molaire (g/mol)	132,20	46,07
Point de fusion (°C)	-35,8	-114
Point d'ébullition (°C)	207,6	78-78,5
Point d'éclair (°C) (en coupelle fermée)	71 à 78	13
Densité (D_4^{20})	0,97	0,789
Température d'auto-inflammation	385°C	423-425-363°C
Tension de vapeur	5,9 kPa à 20°C	50 Pa à 25°C
Point critique	$T_c = 430-446^\circ\text{C}$, $P_c = 35$ bars	$T_c = 240,85^\circ\text{C}$, $P_c = 61,4$ bars

b) Les catalyseurs utilisés

L'emploi d'un catalyseur augmente le taux de conversion de la matière première en liquide, améliore la qualité de ce dernier et diminue les conditions de sévérité de la réaction. On distingue différents groupes de catalyseurs parmi lesquels on trouve: les métaux de transition, les oxydes isolants purs, les carbonates et les tamis moléculaires. Pour notre étude, nous avons sélectionné des oxydes et des carbonates. Il s'agit du carbonate de sodium (Na_2CO_3), du carbonate de calcium (CaCO_3), de l'oxyde de magnésium (MgO) et de l'alumine (Al_2O_3). Ce sont des catalyseurs synthétiques relativement pas chers et faciles à manipuler. Les propriétés de ces catalyseurs sont mentionnées dans le Tableau II.5.

Tableau II. 5. Caractéristiques des catalyseurs

Propriétés	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	MgO	Al ₂ O ₃
Densité (g/cm ³)	2,54	2,9	3,58	3,90
Point de fusion (°C)	851	825	2852	660,32
Point d'ébullition (°C)	1600	>825	3600	2977
Masse molaire (g/mol)	105,99	100,09	40,32	101,96
pH	11,6	9-11	10,30	7-9

III. Méthodologie d'analyse

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour répondre aux multiples étapes de cette étude. En premier lieu nous présentons le modèle de calculs adaptés aux bilans de matière et aux bilans énergiques des différents procédés examinés. La deuxième partie a trait au comportement thermique de la matière première afin de comprendre sa cinétique de dégradation dans des conditions de pyrolyse lente. Par la suite, nous décrivons les différentes techniques d'analyses de caractérisation chimique et physico-chimique de la matière première et des produits issus des différents procédés. De plus, nous mettrons un accent sur la méthodologie d'analyse du chrome, du cuivre et du bore contenus dans la matière première et dans les produits de pyrolyse et de liquéfaction. Enfin, dans la troisième partie sera présentée la méthodologie des plans d'expériences utilisée pour l'optimisation du procédé de liquéfaction.

III.1. Bilan de matière et d'énergie

La validation des différents procédés reposent sur le calcul des bilans de matière et d'énergie.

III.1.1. Bilan de matière

Le bilan de matière consiste à comparer la masse de la charge introduite dans le réacteur à la somme des masses des différents produits obtenus après chaque expérience. Le bilan de matière est validé lorsqu'il y a conservation de masse. La charge placée dans le réacteur de pyrolyse ou de liquéfaction est récupérée sous forme de résidu solide, de liquide et de gaz. Les masses de résidu solide et de liquide sont pesées tandis que la masse de gaz est calculée par différence.

a) Rendements des produits de pyrolyse

La charge utilisée pour les expériences de pyrolyse est le bois (bois traité ou non traité). Les rendements en liquide ou en charbon sont calculés en se basant sur la formule suivante :

Le rendement en produit gazeux est calculé comme suit :

$$Rendement_{gaz}(\%) = 100 - (Rendement_{liquide} + Rendement_{charbon}) \quad (II.1)$$

b) Rendements des produits de liquéfaction

Les matières premières utilisées pour les expériences de liquéfaction sont soit le bois (bois traité ou non traité) ou le charbon issu de la pyrolyse du bois traité. Le rendement en résidu solide de liquéfaction est ainsi calculé suivant la formule II.2 ou la formule II.3.

$$Rendement_{résidu\ solide}(\%) = \frac{Masse_{résidu\ solide}}{Masse_{bois\ ou\ charbon}} \times 100 \quad (II.2)$$

Dans le cas où les catalyseurs sont utilisés on a

$$\begin{aligned} Rendement_{résidu\ solide}(\%) &= \frac{Masse_{réelle\ de\ résidu\ solide}}{Masse_{bois\ ou\ charbon}} \times 100 \quad (II.3) \\ &= \frac{Masse_{résidu\ solide} - Masse_{catalyseur}}{Masse_{bois\ ou\ charbon}} \times 100 \end{aligned}$$

Sur la base de la masse de résidu solide, nous calculons le taux de conversion du bois ou du charbon comme suit :

$$Taux\ de\ conversion_{bois\ ou\ charbon}(\%) = \frac{Masse_{bois\ ou\ charbon} - Masse_{résidu\ solide}}{Masse_{bois\ ou\ charbon}} \times 100 \quad (II.4)$$

Cette formule prend en compte la conversion du bois ou du charbon en huile et en gaz. Pour le calcul du rendement en gaz, la formule suivante est utilisée :

$$Rendement_{gaz}(\%) = \frac{Masse_{charge\ avant\ liquéfaction} - Masse_{charge\ après\ liquéfaction}}{Masse_{charge\ avant\ liquéfaction}} \quad (II.5)$$

Où la masse de la charge est la masse du mélange (solvant+ matière première) placée dans le réacteur.

III.1.2. Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie permet d'évaluer l'apport ou la dépense énergétique des différents procédés (pyrolyse et liquéfaction). Le bilan énergétique constitue un indicateur de performance du procédé. Ainsi dans une démarche d'économie d'énergie, le bilan énergétique est nécessaire pour parvenir à choisir le procédé le mieux adapté pour les déchets de bois traités. Nous comparerons l'énergie consommée par les unités de chaque procédé pendant la réaction à l'énergie générée par les produits obtenus (produits qui ne contiennent pas de métaux).

$$\text{Energie électrique} = \text{Puissance de chauffe} \times \text{temps de chauffage} \dots\dots\dots (II.6)$$

$$\text{Energie produit} = \text{PCI}_{\text{produit}} \times \text{masse}_{\text{produit}} \dots\dots\dots (II.7)$$

$$\text{Energie produite} = \sum \text{Energie}_{\text{produit}} \dots\dots\dots (II.8)$$

$$\text{Energie consommée} = \sum \text{Energie électrique} \dots\dots\dots (II.9)$$

Nous pouvons par ailleurs, calculer le rendement énergétique des produits ainsi que l'énergie électrique consommée par le réacteur au cours de chaque procédé. Le calcul du rendement énergétique fait intervenir le pouvoir calorifique inférieur (PCI). Quant Les équations sont données ci-dessous :

$$\text{Rendement énergétique}_{\text{produit}} (\%) = \frac{\text{Masse}_{\text{produit}} \times \text{PCI}_{\text{produit}}}{\text{Masse}_{\text{bois ou charbon}} \times \text{PCI}_{\text{bois ou charbon}}} \times 100 \quad (II.10)$$

Où le PCI est le pouvoir calorifique inférieur

III.2. Techniques d'analyse

Les différentes méthodes d'analyses appliquées aux solides, aux liquides et au gaz sont détaillées dans cette section.

III.2. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui permet de suivre l'évolution de la masse d'un système en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère gazeuse contrôlée. Elle trouve son application dans des domaines variés en l'occurrence la détermination de la stabilité thermique, la mise en évidence des impuretés dans un constituant, le suivi des réactions d'oxydation et de réduction mais aussi l'évaluation du taux

d'hydratation, celui des produits volatils, de carbone fixe et de cendres. Par ailleurs il est l'outil principal de calcul des paramètres cinétiques (énergie d'activation, ordre de la réaction, facteur de fréquence) et de détermination des mécanismes réactionnels liés aux transformations thermiques.

Pour notre étude, l'analyse thermogravimétrique a pour objectif de suivre la décomposition du bois (traité et non traité) en atmosphère inerte et de prévoir sa stabilité thermique. Les informations ainsi recueillies renseignent sur la dégradation thermique du bois en fonction de la température et du temps ainsi que la cinétique chimique de la réaction de pyrolyse. L'analyseur utilisé est le SETSYS Evolution TGA équipé du logiciel d'analyse SETERAM et du programme SETSOFT 2000. Il est formé principalement d'une balance électronique, d'un système de chauffage et de régulation ainsi que d'un système de conditionnement d'atmosphère de traitement.

III.2. 2. Analyses chimiques du bois et de ses produits de pyrolyse et de liquéfaction

a) Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition massique en carbone, en hydrogène, en azote, en soufre et en oxygène d'un échantillon donné (le bois et ses produits liquides et solides de pyrolyse et de liquéfaction). Elle consiste à brûler un échantillon d'environ 1g sous une atmosphère d'oxygène à 1000°C. L'analyseur utilisé est le FLASH EA 1112 Series CHNS-O. Cet appareil présente deux voies d'analyse. Dans l'une, le dosage instantané par chromatographie des produits de combustion donne la composition massique en carbone, en hydrogène, en azote et en soufre de l'échantillon brûlé. Dans la seconde, la pyrolyse de l'échantillon renseigne sur sa composition en oxygène.

b) Analyse des gaz

L'analyse des gaz de pyrolyse et de liquéfaction se fait par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Pour chaque analyse, des prélèvements réguliers des gaz incondensables sont effectués à l'aide d'une seringue tout au long des expériences dans le cas de la pyrolyse et en fin de réaction dans le cas de la liquéfaction. On peut ainsi quantifier et déterminer la composition chimique des gaz incondensables produits. L'analyseur utilisé est un micro GC, de la marque AGILENT technologie. Il est équipé de deux détecteurs dont l'un à ionisation de flamme (FID) pour analyser les hydrocarbures et l'autre, un catharomètre (TCD) pour l'analyse du H₂, du CO et du CO₂. Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel

d'intégration qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée de chaque gaz.

c) Analyse des liquides

❖ Analyse GC/MS

L'analyse de la composition chimique de l'huile de liquéfaction et de la fraction organique contenue dans le liquide de pyrolyse a été effectuée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). L'analyseur utilisé est un spectromètre de masse (Perkin Elmer TurboMass Gold) couplé avec un chromatographe en phase gazeuse (Clarus 500) et munie d'une colonne capillaire (SBLTM-5ms) de 3 m de longueur et 0,25mm de diamètre interne. La température du détecteur de l'appareil est de 350°C et celle de l'injecteur est de 250°C. La spectrométrie de masse permet l'identification des éléments constitutifs d'un mélange complexe. Elle est basée sur la séparation des composés constituant le mélange par différence de leur température d'ébullition. Un spectre caractéristique appelé spectre de masse est recueilli pour chaque composé. A partir de ce spectre de masse, on peut identifier le composé correspondant aux différents pics du chromatogramme enregistré.

❖ Analyse GC/FID

Les composés organiques solubles dans les solvants d'hydroliquéfaction ont été analysés par chromatographie en gazeuse couplée à deux détecteurs à ionisation de flamme (GC/FID): *Perkin Elmer Autosampler XL Gas Chromatograph* et *Perkin Elmer Clarus 500 Gas Chromatograph*. Dans les deux détecteurs, la colonne utilisée est de type VARIAN WCOT Fused Silica (30 m en longueur et 0,39 mm en diamètre intérieur, l'épaisseur du film étant 0,25 µm)". La concentration des composés organiques sont calculés par comparaison entre le solvant pur et le solvant recyclé. Un taux de pureté a pu ainsi être déterminé.

III.2. 3. Analyses physico-chimiques du bois et de ses produits de pyrolyse et de liquéfaction

a) Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est une propriété nécessaire dans le calcul du bilan énergétique d'un procédé. La valeur du pouvoir calorifique d'un matériau détermine la quantité d'énergie qui peut être libérée par ce matériau lors de sa combustion. On distingue le pouvoir

calorifique supérieur (noté PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (noté PCI). On parle de PCI lorsque l'eau produite en fin de combustion est à l'état gazeux et de PCS lorsque l'eau est à l'état liquide. La mesure du PCS du bois et de ses produits solides et liquides de pyrolyse a été faite en utilisant une bombe calorimétrique de type Parr6200 CALORIMETER. Le calcul du PCI de ces échantillons se fait par la formule II.8. Pour les gaz de pyrolyse et de liquéfaction, le calcul du PCI se fait en se basant sur le PCI des différentes espèces identifiées par chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau II.6 fournit les valeurs des principaux gaz purs dont se composent les gaz de pyrolyse et de liquéfaction. Le PCI des gaz de pyrolyse et de liquéfaction sont ainsi calculés à partir de la formule II.11 et 12.

$$PCI_{\text{échantillon solide ou liquide}} = PCS_{\text{échantillon solide ou liquide}} - \gamma_H \times L_{\text{eau}} \quad (II.11)$$

Où γ_H est la fraction massique d'hydrogène de l'échantillon obtenue par analyse élémentaire

Et L_{eau} est la chaleur latente de l'eau qui est de 2511 kJ/kg

$$PCI_{\text{gaz}} = \sum_i^n \vartheta_i PCI_i \quad (II.12)$$

Où i est une espèce gazeuse et n le nombre d'espèces gazeuses présentes dans les gaz de pyrolyse et de liquéfaction

ϑ_i est la fraction volumique de l'espèce gazeuse obtenue par analyse chromatographique

Et PCI_i le pouvoir calorifique de l'espèce gazeuse i présenté dans le Tableau II.6

Tableau II. 6. Pouvoir calorifique des espèces gazeuses présentes dans les gaz de pyrolyse et de liquéfaction

Espèces gazeuses	Formule	PCI (MJ/Nm ³)
Dihydrogène	H ₂	10,74
Méthane	CH ₄	35,84
Acétylène	C ₂ H ₂	56,45
Ethylène	C ₂ H ₄	59,40
Ethane	C ₂ H ₆	64,37
Propène	C ₃ H ₆	87,61
Propane	C ₃ H ₈	93,54
Butane	C ₄ H ₁₀	123,66
Monoxyde de carbone	CO	12,64

b) Le taux de cendres

Les cendres sont obtenues après la combustion d'un matériau. Un échantillon de 2g est placé dans un four à Moufle à une température de 550°C pendant 4h. Exprimé en pourcentage, le taux de cendres correspond au rapport de la masse du résidu obtenue après combustion à la masse initiale de l'échantillon. Le taux de cendres du bois et de ses résidus solides de pyrolyse et de liquéfaction renseigne sur la quantité des matières minérales qu'ils contiennent.

c) Le taux d'humidité du bois

Le taux d'humidité du bois définit le pourcentage d'eau contenu dans le bois. Il peut être calculé sur la masse brute du bois ou sur sa masse anhydre (bois sec). Les industriels du bois-énergie utilisent généralement le taux d'humidité sur masse brute. L'échantillon de bois (traité et non traité) a été placé dans une étuve à 105°C pendant 24h. Le taux d'humidité du bois calculé sur masse brute est exprimé en pourcentage et correspond au rapport de la masse perdue dans l'étuve (masse de l'eau) à la masse initiale du bois.

d) Fraction aqueuse du liquide de pyrolyse

La teneur en eau (fraction aqueuse) du liquide de pyrolyse a été déterminée par distillation en utilisant le xylène comme solvant organique insoluble dans l'eau. Pour cela, 80ml de liquide de pyrolyse du bois (traité et non traité) et 20ml de xylène ont été placés dans un ballon. La température d'évaporation du xylène est de l'ordre de 143°C. Ce solvant constitue avec l'eau un mélange azéotrope qui s'évapore alors à 143°C. Après refroidissement, le xylène et l'eau se séparent. La fraction aqueuse est alors déterminée par volumétrie ou par pesage.

e) Surface spécifique et microporosité

La mesure de la surface spécifique, du volume et du diamètre des pores des produits solides de pyrolyse et de liquéfaction a été effectuée. Le principe de cette mesure est basé sur le phénomène de physisorption. Ce phénomène s'effectue à basse température par l'adsorption et la désorption d'un gaz à la surface et dans les pores de l'échantillon. L'analyseur utilisé est un analyseur de surface spécifique et de chémisorption de la marque Micrometrics ASAP 2010.

f) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en hautes résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électron. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. En général, la détermination se fait en observant au microscope la zone intéressée et en dirigeant le faisceau électronique de mesure sur la zone retenue comme la plus intéressante. La surface de l'échantillon concerné est de quelques μm^2 . L'analyse MEB trouve son application dans l'étude des matériaux métalliques, des céramiques, des fibres de verre, etc. Pour notre étude, l'analyse MEB a été utilisée pour déterminer l'architecture interne du bois et de ses produits solides de pyrolyse et de liquéfaction mais aussi pour une analyse qualitative des minéraux qu'ils contiennent. L'analyseur utilisé est le JSM-6400F de la marque JEOL Ltd.

III.2.4. Analyse des métaux dans le bois et ses produits de pyrolyse et de liquéfaction

L'analyse du cuivre, du chrome et du bore dans les produits de pyrolyse et de liquéfaction constitue un défi majeur pour nos travaux de recherche. En effet, l'objectif de cette étude est avant tout de valoriser des déchets de bois traités au CCB en produisant du biocarburant et d'autres produits valorisables, c'est-à-dire, exempts de métaux. Il apparaît ainsi que l'absence de métaux dans ces produits soit un critère de performance des procédés de pyrolyse et de liquéfaction. Pour cela, nous avons mis en place des techniques de préparation d'échantillons et d'analyses bien spécifiques aux différents produits selon qu'il s'agisse de produits liquides, solides ou gazeux.

a) Analyse des métaux dans les solides

L'analyse des métaux dans les solides a été effectuée d'une part par spectrométrie de fluorescence X (FX) et d'autre part par spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS). Les échantillons solides analysés sont le bois traité au CCB, son charbon de pyrolyse et leurs résidus solides de liquéfaction.

❖ Analyse par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. L'échantillon est bombardé avec des rayons X et réémet de l'énergie sous la forme entre autres de rayons X, d'où l'appellation

«fluorescence X». Le spectre de rayon X réémis par l'échantillon est caractéristique de sa composition. L'analyse du spectre peut se faire par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF) ou par analyse dispersive en énergie (ED-XRF). En analysant ce spectre, on peut déduire la composition minérale de cet échantillon. Cette technique offre l'avantage d'être moins chère, non destructive et de ne nécessiter aucune préparation préalable de l'échantillon (sauf un broyage fin de l'échantillon). Le principal inconvénient est la limite de détection des éléments qui est de l'ordre de 100 ppm. De plus, le bore qui est un élément très léger n'est pas détecté par l'ED-XRF.

Pour notre étude, l'analyse par ED-XRF nous a servi à une analyse qualitative de la matière minérale de l'échantillon ainsi qu'à une première approche de sa quantification en cuivre et en chrome. Le gain de temps quant à l'acquisition des résultats d'analyses du fait de la simplicité de la méthode a été d'un intérêt conséquent. L'appareil utilisé est le ED-800 HS de la marque SHIMADZU.

❖ Analyse par ICP-MS

La spectrométrie de masse à plasma inductif est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments du tableau périodique simultanément (l'analyse prend quelques minutes hors préparation des échantillons).

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon ou d'hélium. C'est-à-dire que les atomes de l'échantillon à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude (de 6000K à 8000K). Cette technique utilise le fait que les ions peuvent être séparés les uns des autres par application de champs magnétiques en fonction de leur masse atomique.

L'avantage de l'ICP-MS est son analyse rapide de la quasi-totalité du tableau périodique. Elle permet de doser des éléments à des concentrations de l'ordre de 1 µg/L (10 ppb pour le chrome et le cuivre et 100 ppb pour le bore). Les principaux inconvénients sont le prix de l'analyse et le temps de préparation des échantillons. En effet l'échantillon doit se présenter sous forme liquide.

La préparation préalable des échantillons solides sous forme liquide a nécessité un protocole. Pour cela, le protocole mis en place par Lieve Helsen [68] a été adapté à nos échantillons. Dans un ballon avec système de reflux, nous avons chauffé à 120°C un mélange de 1mg de solide avec 20 ml d'acide nitrique à 69%. Le temps de minéralisation acide est de

4h pour le bois traité au CCB, 8h pour le charbon et 16h pour les résidus solides de liquéfaction. La minéralisation acide est achevée lorsque toutes les particules solides sont complètement digérées dans l'acide nitrique. La Figure II.6 présente le montage de minéralisation.

Figure II. 6. Dispositif expérimental de minéralisation

Les échantillons ainsi présentés sous forme liquide sont dilués à l'acide nitrique 2%, filtrés à 0,45µm puis analysés. Les analyses nous révèlent de façon précise la concentration en cuivre, en chrome et en bore dans chaque échantillon.

b) Analyse des métaux dans les liquides

L'analyse des métaux dans le liquide de pyrolyse et dans l'huile de liquéfaction a été faite par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). La SAA permet de quantifier les éléments métalliques en solution. Le principe de l'analyse consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant une longueur d'onde caractéristique de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique est directement proportionnelle à la concentration de l'élément recherché. La limite de détection est de l'ordre de quelques ppm.

La méthode est quantitative et relative, il faut donc faire une courbe d'étalonnage. L'aspect non qualitatif de la technique impose de connaître les éléments à analyser afin de choisir la lampe adaptée.

Nous avons analysé le cuivre et le chrome qui correspondent respectivement à une longueur d'onde d'absorption de 324,8 nm et 357,9 nm. L'analyseur utilisé est le Perkin Elmer Instrument AAnalyst200. La courbe d'étalonnage a été faite sur 3 concentrations : 0,25mg/L, 0,5mg/L et 1mg/L. Pour l'analyse du liquide de pyrolyse, les étalons ont été préparés en utilisant un standard industriel mono-élément prêt à l'emploi (standard de cuivre et standard de chrome).

Par contre pour l'analyse de l'huile de liquéfaction, les étalons ont été préparés avec des standards élaborés en laboratoire. En effet l'huile de liquéfaction contient de la tétraline qui elle n'est pas miscible dans l'eau. Pour éviter des phénomènes de matrice nous avons choisis d'élaborer les standards avec le méthanol qui d'une part est miscible à la tétraline et d'autre part dilue les sels de ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) et de ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$). Des standards de cuivre et de chrome de concentration 100mg/L ont ainsi été élaborés. Le bore n'a pas été analysé.

c) Analyse des métaux dans les gaz

Tout comme pour les solides, l'analyse des métaux dans les gaz de pyrolyse et de liquéfaction a été faite par spectrométrie ICP-MS. La Figure 7, présente le système de barbotage des gaz.

Figure II. 7. Dispositif de barbotage des gaz

En effet, en sortie des réacteurs de pyrolyse et de liquéfaction, les gaz sous pression arrivent au niveau du détendeur ou leur débit est régulé. Ils passent ensuite à travers le filtre qui capte une partie des métaux. Les gaz appauvris en métaux passent ensuite dans les barboteurs contenant chacun un litre d'un mélange de 328 ml d'eau distillée, 128,2mL d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) 70% et 200 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette solution permet de piéger les métaux qui n'auraient pas été retenus par le filtre. Les gaz déchargés en métaux sont évacués via le tuyau d'évacuation vers la hôte d'aspiration.

Le filtre chargé en métaux est placé dans un bêcher en verre de 250 ml, puis on y ajoute 15 ml d'acide nitrique. Le bêcher est recouvert d'un verre de montre, puis chauffé pendant 3 h à 150°C. La solution obtenue est refroidie, puis on y ajoute 1 ml d' H_2O_2 30 %. Le bêcher est chauffé lentement jusqu'à ce qu'on observe un dégagement soudain de gaz. Après refroidissement à température ambiante, la solution est transférée dans un récipient de 50 ml. On complète à 50mL avec de l'eau distillé.

Toutes les méthodes d'analyses utilisées pour les solides, les liquides et les gaz sont regroupées dans la Figure II.8.

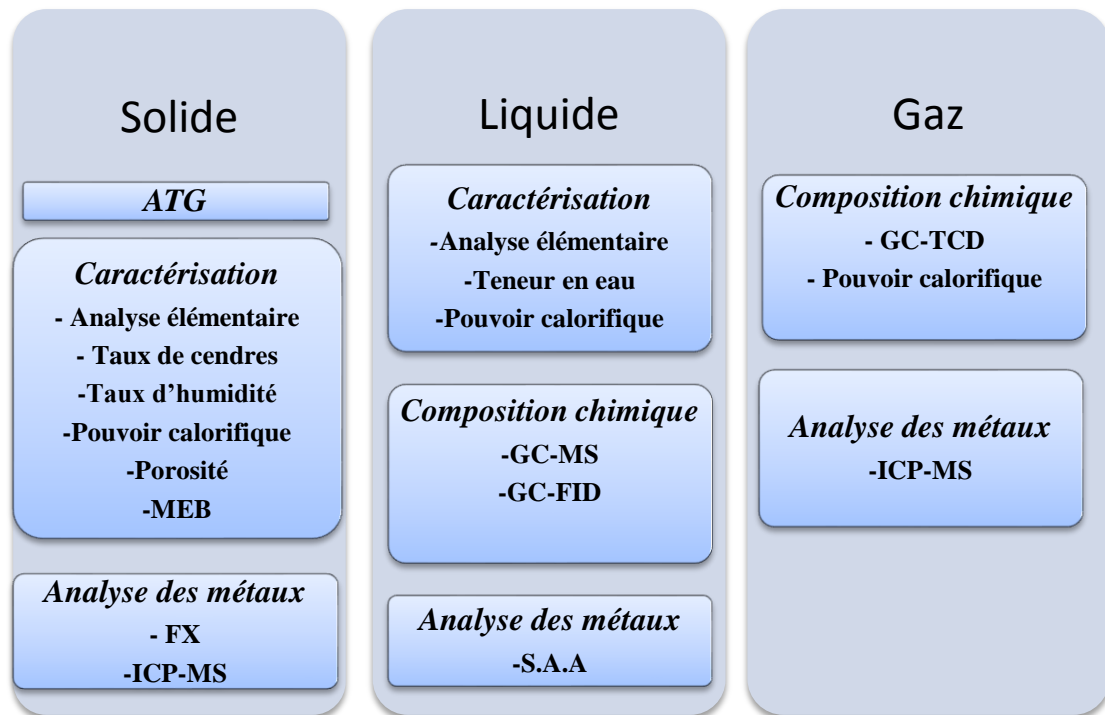


Figure II. 8. Récapitulatif des méthodes d'analyses appliquées aux solides, aux liquides et aux gaz

III.3. Méthodologie des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour conduire une étude de façon optimale. Elle est utilisée dans de nombreux domaines industriels ou de recherche pour la conception et l'amélioration des produits. Elle permet d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique. Avec le plan d'expériences on obtient le maximum d'informations avec le minimum d'expériences. Des logiciels spécialement conçus pour les plans d'expérience permettent entre autre de construire des plans, de calculer l'influence des variables sur la grandeur d'intérêt, de faire une évaluation statistique des résultats et de faire des représentations graphiques diverses et nombreuses pour illustrer les résultats.

Dans le cadre de nos travaux, la méthode des plans d'expériences proposée par le logiciel JMP a été appliquée sur le procédé de liquéfaction afin d'optimiser le taux de conversion du charbon de bois traité au CCB en huile. La grandeur d'intérêt ou la réponse est donc le taux de conversion et les paramètres opératoires: le ratio charbon/solvant (X_1) la pression d'hydrogène (X_2) injectée dans le réacteur et la température (X_3) représentent les

facteurs ou les variables. L'influence des facteurs sur la réponse a été étudiée entre deux niveaux : un niveau supérieur (+1) et un niveau inférieur (-1). Ces niveaux correspondent aux valeurs données à un facteur pour réaliser un essai. On obtient ainsi un plan factoriel 2^3 , c'est-à-dire, un plan factoriel à deux niveaux et trois facteurs. Ce qui correspond à un total de 8 expériences résumées dans le Tableau II.7.

Tableau II. 7. Présentation du plan factoriel appliqué au procédé de liquéfaction du charbon du bois traité au CCB.

Expériences	Variables			Réponse
	X_1	X_2	X_3	Y
	Ratio charbon/solvant	Pression d'hydrogène (bar)	Température (°C)	Taux de conversion (%)
	Codes de niveaux			
	x_1	x_2	x_3	y
1	+1	+1	-1	y_1
2	-1	+1	-1	y_2
3	-1	-1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	y_4
5	-1	+1	+1	y_5
6	+1	-1	-1	y_6
7	+1	-1	+1	y_7
8	-1	-1	+1	y_8

A ce plan d'expériences, un modèle mathématique qui relie les facteurs à la réponse peut être établi. La fonction polynomiale correspondante à ce plan factoriel est la suivante:

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3 \quad (II.13)$$

Où A_0 : la moyenne des réponses

A_1, A_2, A_3 : les coefficients correspondants à l'effet estimé de chaque variable,

Et $A_{12}, A_{13}, A_{23}, A_{123}$: les coefficients correspondants à l'effet estimé des interactions entre les variables.

Ces différents coefficients ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences selon les formules suivantes :

$$A_0 = \sum_{i=1}^n y_i, A_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_1 y_i, A_{12} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_1 x_2 y_i, A_{123} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_1 x_2 x_3 y_i \quad (II.14)$$

Où le nombre de réponses $n=8$.

L'intérêt de modéliser la réponse par une fonction polynômiale est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes matières premières utilisées pour nos expériences, le dispositif expérimental de pyrolyse et de liquéfaction mis en œuvre, les différentes techniques d'analyses de la matière première et des produits obtenus de la pyrolyse et de la liquéfaction ainsi que les méthodes utilisées pour le traitement des résultats. Il donne un aperçu des objectifs de nos travaux de recherche. On peut citer la compréhension du comportement thermique du bois traité à travers l'analyse thermogravimétrique, l'optimisation des procédés de pyrolyse et de liquéfaction par la méthodologie des plans d'expériences ainsi que l'évaluation de la qualité de l'huile de liquéfaction par les techniques de caractérisation physico-chimiques. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'enjeu que représente l'analyse des métaux dans les produits de pyrolyse et de liquéfaction. En effet l'objectif de notre étude étant de valoriser les déchets de bois traités par la production de biocarburants et d'autres produits valorisables, l'analyse des métaux dans les produits liquides, solides et gazeux des différents procédés est primordiale et déterminante comme critère de performance des différents procédés mis en œuvre.

Chapitre III. Etude expérimentale de la pyrolyse lente du bois traité aux sels de CCB

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux des essais de pyrolyse lente du bois traité aux sels de CCB. Dans un premier temps, l'analyse thermogravimétrique des bois traités et non traité a été effectuée afin de décrire l'influence du traitement d'imprégnation sur la dégradation thermique du bois. Les essais de pyrolyse sur ces bois confirment les résultats des analyses thermogravimétriques. Par la suite, la pyrolyse lente du bois traité aux CCB est optimisée dans le but de concentrer le maximum de CCB dans le résidu solide (charbon).

I. Caractérisation des échantillons

Les bois utilisés dans cette étude sont le bois non traité (*Bnt*), les bois traités individuellement au cuivre (*Bt-Cu*) au chrome (*Bt-Cr*) et au bore (*Bt-B*) et aussi les bois traités aux sels de CCB en mélange par trempage (*Dipping Bt-CCB*) et sous pression (*Pressure Bt-CCB*). L'analyse élémentaire, le taux d'humidité, le taux de cendres ainsi que l'analyse des métaux a été effectuée sur les différents bois. De plus, on s'est particulièrement intéressé à la microstructure du bois non traité et celle du bois traité aux sels de CCB sous pression.

I.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des différents bois, nous renseignent sur leur teneur en carbone (C), en hydrogène (H), en azote (N), en soufre (S) et en oxygène (O). De plus, le taux d'humidité de chaque échantillon a été calculé. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.1

Tableau III. 1. Caractérisation des échantillons de bois

Echantillons	Analyse élémentaire % massique					Taux d'humidité (%)	Taux de cendres (%)
	C	H	N	S	O		
Bnt	47,58	5,92	-	-	35,45	10,90	0,23
Bt-Cu	46,80	6,10	-	-	35,04	11,69	0,37
Bt-Cr	46,70	5,49	-	-	37,95	9,52	0,34
Bt-B	46,99	5,7	-	-	38,14	9,17	0,28
Dipping Bt-CCB	42,70	5,64	-	-	38,54	9,46	3,66
Pressure Bt-CCB	48,33	5,89	-	-	33,3	8,61	3,87

Les résultats de l'analyse élémentaire montrent que le soufre et l'azote ne sont pas présents dans tous les échantillons. Toutefois, il se pourrait que ces composants ne soient pas identifiés en raison de leur concentration en dessous de la limite de détection de l'analyseur (0,1%).

I.2. Analyse des métaux

La concentration du cuivre, du chrome et du bore dans les bois traités et non traité a été déterminée au moyen de l'analyse par ICP-MS. Les résultats obtenus sont donnés dans le

Tableau III.2. Les concentrations sont exprimées en milligramme de métal par gramme de bois.

Tableau III. 2. Concentration des produits d'imprégnation dans le bois

Echantillons	Concentration (mg/g)		
	Cu	Cr	B
Bnt	$1,83.10^{-3}$	$3,90.10^{-4}$	$1,53.10^{-3}$
Bt-Cu	1,87	-	-
Bt-Cr	-	1,29	-
Bt-B	-	-	0,64
Dipping Bt-CCB	21,36	6,02	9,73
Pressure Bt-CCB	11,06	4,03	6,26

I.3. Analyse MEB

La microstructure du bois non traité et du bois traité aux sels de CCB sous pression a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images sont données sur la Figure III.1.

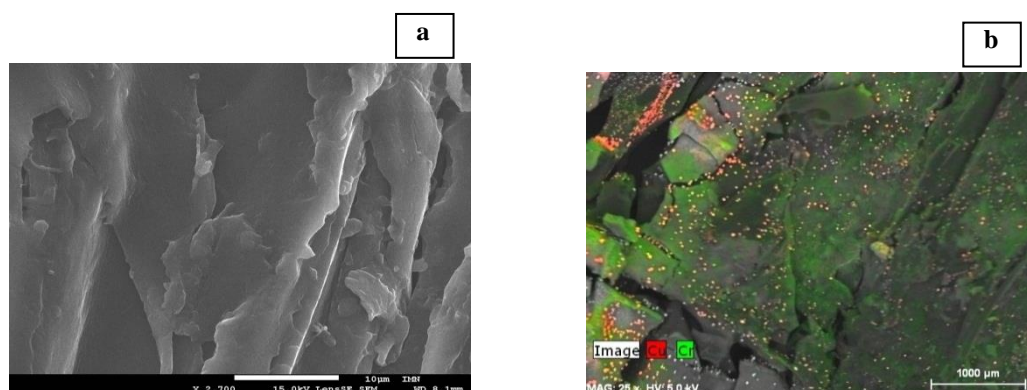


Figure III. 1. Images MEB du bois non traité(a) et du bois traité aux sels de CCB sous pression (b)

On observe que les métaux sont répartis à la surface du bois traité de manière non homogène. De plus, il apparaît des fractures sur la surface du bois traité tandis que celle du bois non traité est plutôt ferme et resserrée. Il se pourrait que la structure du bois soit fragilisée avec l'imprégnation des métaux sous pression. Sur l'échantillon de bois traité analysé, on observe plus de chrome que de cuivre. Quant au bore, étant un élément trop léger, il n'est pas détecté par l'appareil d'analyse.

II. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique vise à prédire le comportement thermique d'un échantillon donné (cf chapitre II). Pour notre étude, l'objectif de cette analyse est d'une part de déterminer l'intervalle thermique correspondant au maximum de perte de masse du *pressure Bt-CCB* et d'autre part, d'étudier l'influence du traitement de préservation (produit/procédé) sur la dégradation thermique du bois. Dans chaque cas, les courbes de dégradation massique (ATG) et celles de leurs dérivées (DTG) sont présentées.

II.1. Influence du débit d'azote et de la vitesse de chauffe

Afin d'étudier l'influence du débit d'azote et de la vitesse de chauffe sur l'analyse thermogravimétrique du bois, nous avons choisi d'utiliser un échantillon quelconque de bois traité aux sels de CCB sous pression (différent du *pressure Bt-CB*) car sa valorisation énergétique est l'objectif de nos travaux de recherche. Pour ce faire, le débit d'azote de 20 ml/min et 50 ml/min ont été testés pour une vitesse de chauffe fixe de 10°C/min (Figure III.2). Par la suite, en fixant le débit d'azote à 20 ml/min, les vitesses de chauffe de 10°C/min, 20°C/min et 50°C/min ont été expérimentées (Figure III.3).

II.1.1 Influence du débit d'azote

Les courbes ATG sur la Figure III.2 montrent que le débit d'azote n'a pas une grande influence sur la dégradation thermique du bois traité. En effet les courbes de pertes massiques se superposent. Par contre en observant les courbes DTG, on note une légère différence aux environs de 270°C puis dans l'intervalle de température compris entre 300°C et 340°C.

Aux environs de 270°C, on remarque que les réactions de dégradation thermochimiques s'intensifient davantage lorsque le débit d'azote est de 50 ml. Par la suite ces réactions se poursuivent de façon plus modérée entre 300°C et 340°C. Dans cet intervalle de température, la perte de masse est légèrement plus importante pour le débit d'azote de 20 ml. Toutefois, on note que la perte de masse finale reste identique.

Ainsi, afin de se rapprocher au plus près des conditions opératoires de pyrolyse, la suite de l'étude se fera avec un débit d'azote de 20 ml/min

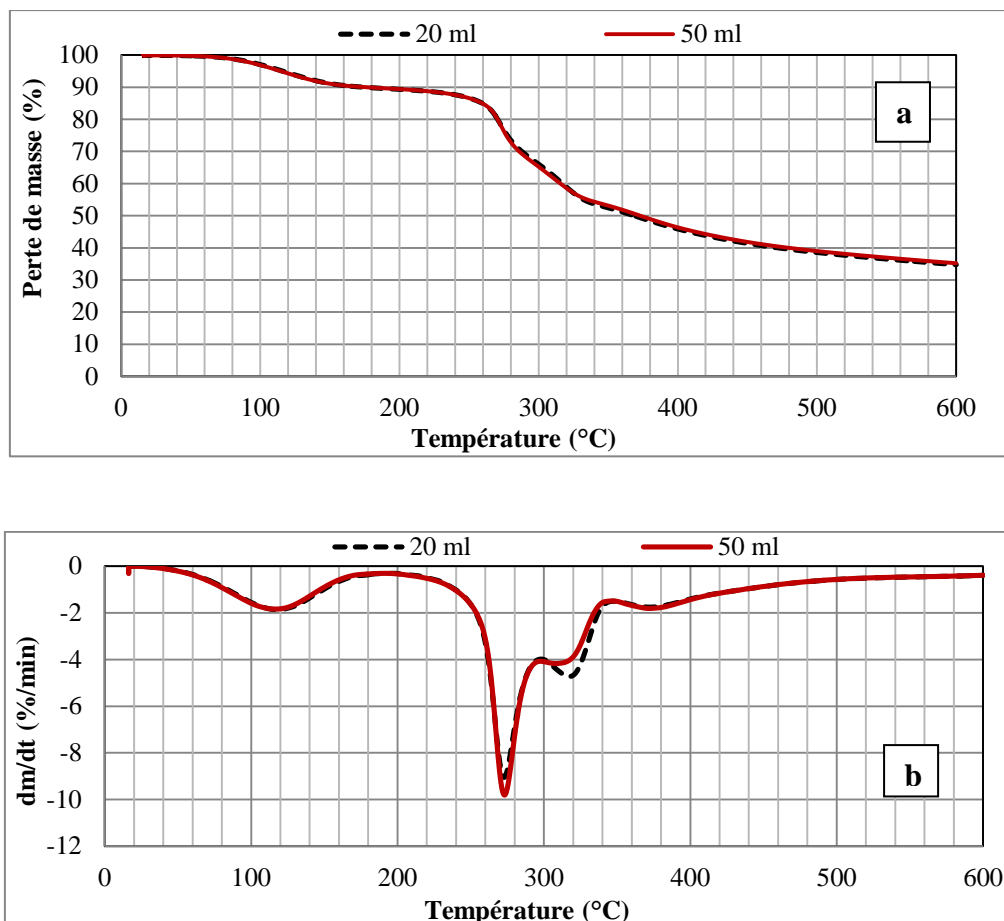


Figure III. 2. Influence du débit d'azote pour une vitesse de chauffe constante de 10°C/min, a-ATG et b-DTG

II.1.2. Influence de la vitesse de chauffe

Contrairement au débit d'azote, on remarque que la vitesse de chauffe influence la dégradation thermique du bois traité aux sels de CCB de 100°C à 600°C. En effet, dans cet intervalle de température, les courbes ATG sur la Figure III.3 montrent que la perte de masse diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. De plus, les courbes DTG indiquent que la vitesse de dégradation thermique est maximale pour une vitesse de chauffe de 50°C/min.

D'une manière générale, on note que quel que soit la vitesse de chauffe, l'intervalle de dégradation thermique du bois traité se situe entre 260°C et 400°C. De plus, la perte de masse finale reste identique. **Pour la suite de l'étude thermogravimétrique, la vitesse de chauffe de 50°C/min sera utilisée**

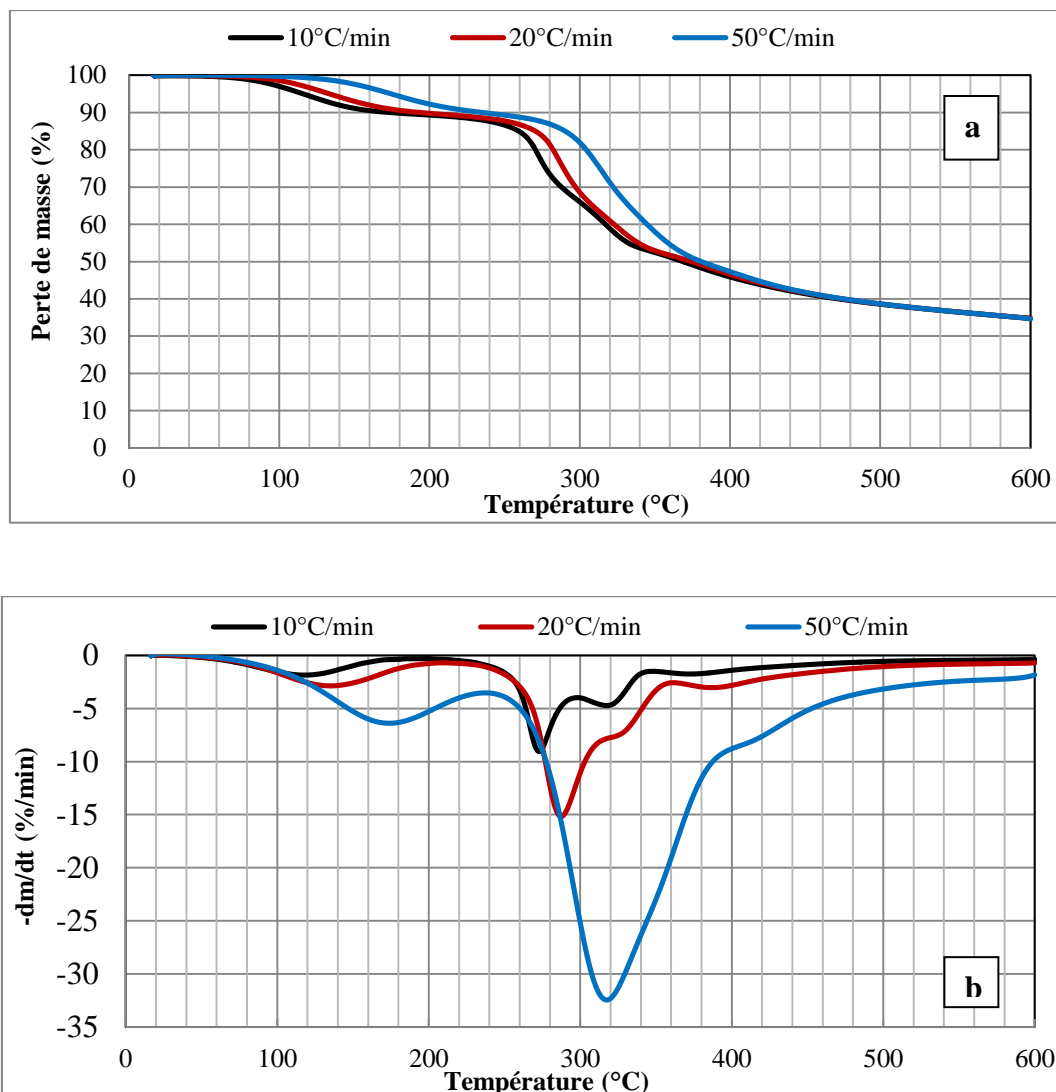


Figure III. 3. Influence de la vitesse de chauffe pour un débit d'azote constant de 20ml/min, a-ATG et b-DTG

II.2. Analyse thermogravimétrique des bois traités et non traité

On s'est intéressé à l'influence du traitement (procédé/produit) d'imprégnation sur le comportement thermique du bois. En effet, il existe divers procédés d'imprégnation et une multitude de produits qui sont déterminants vis-à-vis de la pénétration et de la fixation des métaux dans le bois.

Dans ce contexte, en plus d'étudier l'influence du produit (chrome, cuivre, bore) sur la décomposition thermique du bois, il est tout aussi important d'en évaluer l'influence du procédé d'imprégnation. L'analyse thermogravimétrique des bois traités et non traité a été effectuée pour une vitesse de chauffe de 50°C/min et un débit d'azote de 20ml/min.

II.2.1. Influence des produits d'imprégnation

Le bois contient très peu de matière minérale. Cette matière minérale se trouve souvent sous forme de sels ou d'espèces inorganiques liées à des espèces organiques. Elle est essentiellement constituée de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K). En imprégnant le bois de sels de CCB, il se gorge en cuivre, en chrome et en bore. Il est ainsi essentiel de comprendre l'influence de ces métaux sur le comportement thermique du bois. La pyrolyse du bois non traité étant largement étudiée dans la littérature, elle nous servira de référence dans la compréhension des interactions entre le cuivre, le chrome, le bore et le bois.

En observant la Figure III.4, on note clairement que les sels métalliques modifient le processus de décomposition du bois sous l'effet de la chaleur.

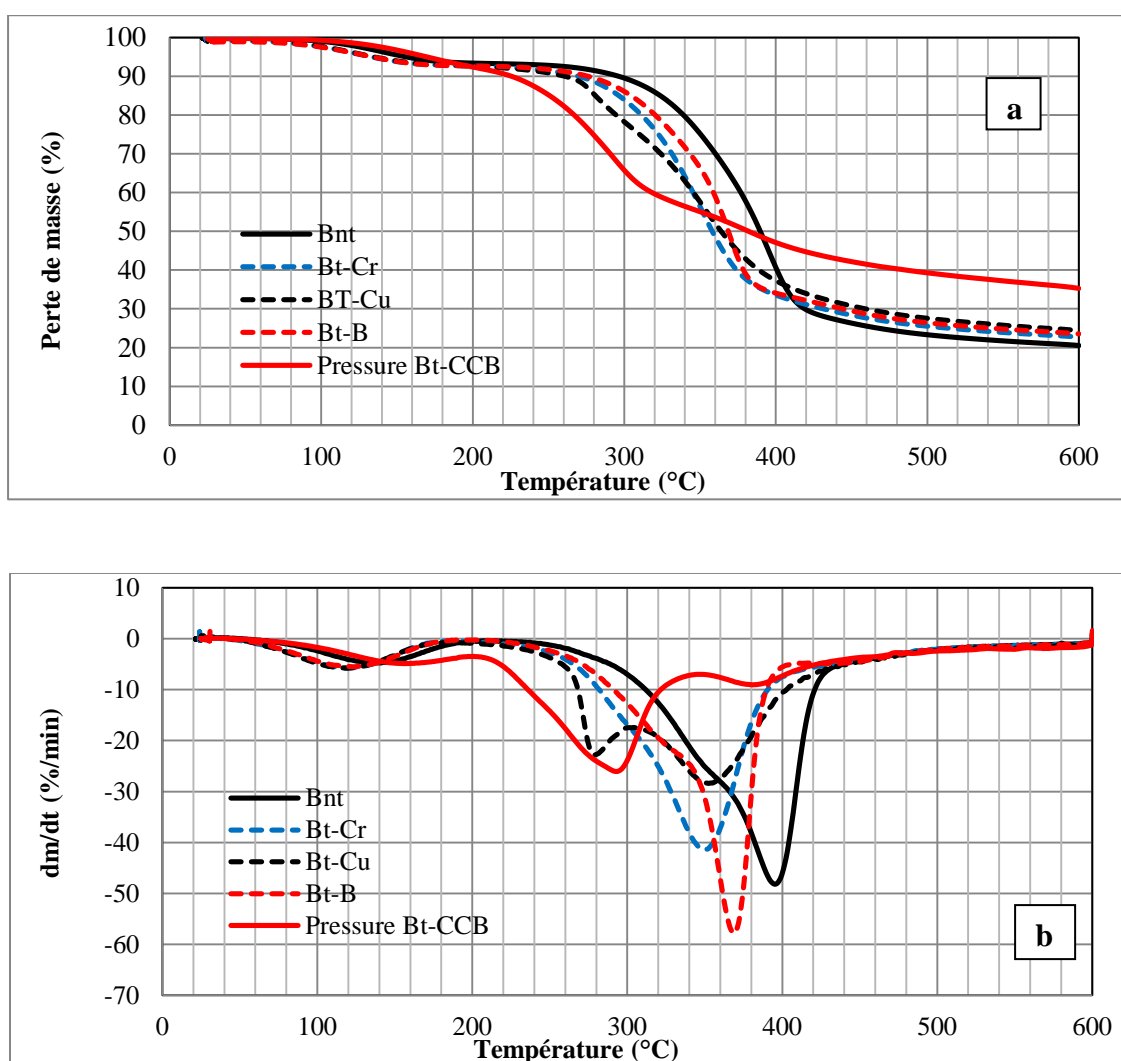


Figure III. 4. Influence des produits d'imprégnation pour une vitesse de chauffe de 50°C/min et un débit d'azote de 20ml/min. a-ATG et b-DTG

On peut délimiter les différentes courbes de DTG et ATG en 2 phases. La phase de séchage entre 100°C- 150°C et la phase correspondant à la dégradation massive du bois entre 220°C- 400°C.

En ce qui concerne la phase de séchage, elle est commune à tous les bois. Les faibles écarts observés dans cet intervalle sont sans doute dus au taux d'humidité qui varie d'un échantillon à l'autre. La phase de dégradation massive quant à elle suscite de nombreuses observations et discussions.

Les courbes ATG indiquent que le bois non traité commence à se dégrader aux environs de 300°C. Par contre, les bois traités individuellement au cuivre, au chrome et au bore commencent à se dégrader respectivement autour de 260°C et de 280°C. **Toutes ces observations montrent que les produits d'imprégnation accélèrent le début de dégradation thermique du bois. L'influence de ces métaux est d'autant plus importante lorsqu'ils sont en mélange dans le bois. En effet, on observe que le *pressure Bt-CCB* commence à se dégrader dès 220°C.**

De plus, on note que le résidu solide final à 600°C est de l'ordre de 20% pour le bois non traité, 22% pour le bois traité au chrome et au bore, 24% pour le bois traité au cuivre et 35% pour le bois traité aux sels de CCB. Cette augmentation du résidu solide final des bois traités par rapport au bois non traité pourrait être attribuée à la présence des métaux. Afin de s'en assurer, une analyse élémentaire a été effectuée sur le résidu solide du bois non traité et du bois traité aux sels de CCB sous pression. En effet, la teneur en carbone renseigne sur la puissance de dégradation du bois.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont montré une teneur en carbone de 84,25% et 79,85% respectivement pour le résidu solide final du *Bnt* et du *pressure Bt-CCB*. Quant à leur teneur en hydrogène elle est quasiment identique et de l'ordre de 2,20%. La différence de carbone entre les deux résidus est certainement liée aux sels de CCB (la matière minérale). On en conclut que la puissance de dégradation est la même, car elle est essentiellement contrôlée par la température.

Par ailleurs les courbes DTG montrent que le bois non traité atteint sa perte maximale autour de 370°C. Le pic de dégradation maximal est observé aux environs de 350°C pour le bois traité au cuivre et au chrome traité et autour de 370°C pour le bois traité au bore. Quant au *pressure Bt-CCB*, observe son maximum de perte massive aux environs de 300°C.

D'une manière générale, on distingue deux types de profil sur les courbes de DTG. Le premier profil concerne les bois non traité et traités au chrome et au bore. Ce profil se distingue par une inflexion de la courbe dans un intervalle donné de température qui varie selon l'échantillon suivi par un pic de décomposition massique bien distinct.

La présence des sels minéraux catalyse la dégradation du bois d'où la concavité observée sur la courbe DTG du bois non traité entre 320°C et 370°C. Lorsque ces sels sont présents dans le bois en quantité importante, la vitesse de décomposition massique augmente et la concavité sur le profil de DTG devient plus distincte. Ainsi dans le cas du bois traité au chrome (1,29 mg/g) la concavité est observée entre 260°C et 320°C et dans le cas du bois traité au bore (0,64 mg/g), elle est observée entre 280°C et 340°C.

Le second profil quant à lui se distingue par la présence de deux pics observés sur les bois traité au cuivre et aux sels de CCB. L'inflexion de la courbe observée sur le premier profil prend dans ce cas l'allure d'un pic bien distinct sur le second profil. Cette différence est essentiellement due à l'effet catalytique acide très important entre le métal de transition (le cuivre) et les ions sulfates présents dans la solution d'imprégnation du bois traité au cuivre (CuSO_4). Ces observations sont similaires à celles observées par Richards et Zheng [63].

Sur le profil DTG du bois traité au cuivre, le premier pic est observé à 280°C et le second qui correspondant à sa perte de masse maximale est observé à 340°C.

Ces sels de cuivre présents en plus grande quantité que les sels de chrome et de bore dans le bois traité aux CCB, influencent nettement le profil DTG de ce dernier. Ainsi, sur le profil DTG du bois traité aux CCB, on observe le premier pic à 300°C et le second à 370°C. Cependant, contrairement au bois traité au cuivre, le bois traité aux CCB présente son maximum de dégradation massique sur le premier pic à la température de 300°C. Cette différence peut être attribuée à l'effet catalytique combiné du chrome, du cuivre et du bore sur les holocelluloses du bois.

En effet, la littérature identifie le premier pic de décomposition à celle des hémicelluloses et le second à celle de la cellulose. La lignine quant à elle se décompose lentement tout le long du procédé thermochimique. Richards et Zheng [63] ont étudié la pyrolyse du bois traité aux sels de sodium, de chlore et de carbonate de potassium. Ils ont défini la 1^{ère} étape comme le siège des réactions chimiques avec une évolution rapide des produits volatils. Ils ont ainsi conclu que l'action catalytique des sels y est prédominante. La seconde étape quant à elle est le siège de transfert de masse.

Ainsi, les sels de cuivre, de chrome et de bore catalysent la dégradation massique du bois à des températures inférieures à 400°C et augmentent la quantité finale de résidu solide du bois.

II.2.2. Influence du procédé d'imprégnation

En comparant le bois traité aux sels de CCB par imprégnation sous pression et par trempage, on pourra évaluer l'impact de la fixation et de la rétention des métaux sur le comportement thermique du bois. Les courbes ATG et DTG du bois non traité, du bois traité aux sels de CCB sous pression et par trempage sont données dans la Figure III.5.

On constate que les courbes ATG des deux bois traités présentent le même profil. On note un léger écart entre les deux bois traités dans la phase de séchage entre 100°C et 150°C. Ceci est certainement lié à leur taux d'humidité.

De plus, le *dipping Bt-CCB* se dégrade plus vite que le *pressure Bt-CCB*. En effet, aux environs de 300°C par exemple, on observe une perte de masse de 40% pour le *dipping Bt-CCB* et de 35% pour le *pressure Bt-CCB*. Cette différence peut s'expliquer par la quantité de métaux fixés dans le bois qui est plus importante dans le *dipping Bt-CCB* (cf Tableau III.2).

Nous en concluons que la vitesse de dégradation massique du bois augmente avec la quantité de métaux présents dans celui-ci.

Entre 320°C et 450°C, on observe toujours la même différence puis au-delà de 450°C, les courbes de dégradation massique se rejoignent. Ceci montre que l'action des sels de CCB est prédominante sur les holocellulose par rapport à la lignine du bois. A 600°C, le résidu final du *pressure Bt-CCB* est quasiment identique à celui du *dipping Bt-CCB*.

D'une manière générale, On observe que le bois non traité et les deux bois traités commencent à se dégrader respectivement aux environs de 300°C et 220°C. **On en déduit que les sels de CCB catalysent la dégradation des holocelluloses du bois quel que soit le procédé d'imprégnation utilisé.**

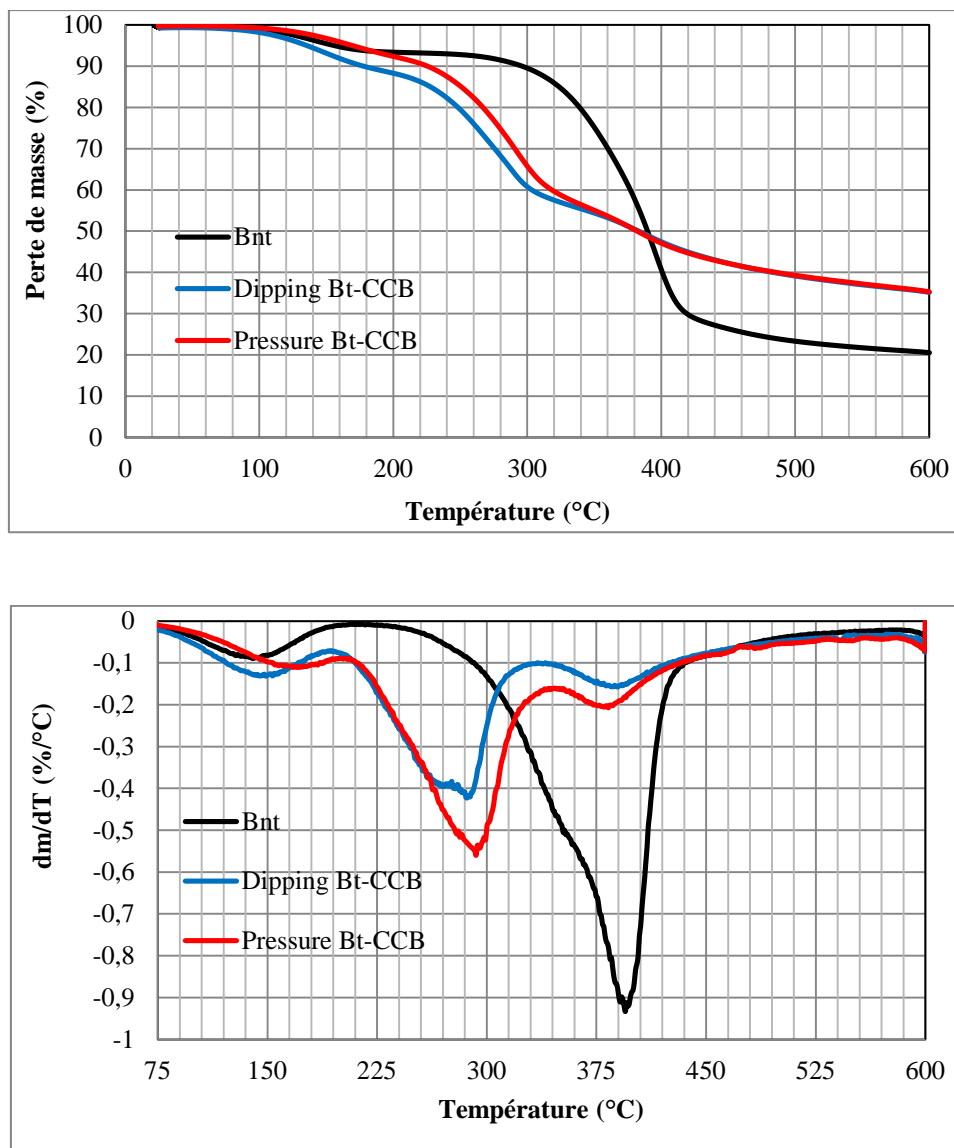


Figure III. 5. Influence du procédé d'imprégnation pour une vitesse de chauffe de 50°C/min et un débit d'azote de 20ml/min. a-ATG et b-DTG

II.3. Synthèse

L'analyse thermogravimétrique a montré que :

- Le cuivre, le chrome et le bore liés à la matière organique accélère la dégradation massique du bois notamment celles des holocelluloses
- Les sels de CCB augmentent le résidu solide final de thermogravimétrie
- La dégradation thermique du bois traité aux sels de CCB sous pression est effective dans l'intervalle de températures compris entre 260°C et 400°C
- Le bois traité aux sels de CCB sous pression atteint deux pics de dégradation aux environs 300°C et 370°C

- Le procédé d'imprégnation lié à la fixation et la rétention des métaux dans le bois, influence la vitesse de dégradation de ce dernier en raison des liaisons plus ou moins fortes entre les holocelluloses et les produits d'imprégnation.
- Le bois traité aux sels de CCB se dégrade plus vite lorsqu'il est imprégné par trempage que sous pression.
- Les échantillons de bois peuvent être classés par ordre décroissant de vitesse de dégradation massique comme suit: *dipping Bt-CCB > pressure Bt-CCB > Bt-Cu > Bt-Cr > Bt-B > Bnt*.

Ces résultats permettront d'étudier la pyrolyse lente des bois non traité et traités.

III. Pyrolyse lente des bois traités et non traité

La pyrolyse lente est l'un des procédés thermochimiques que nous avons choisi pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités. Dans ce contexte, il est nécessaire de comprendre l'influence de chaque sel métallique sur le procédé. Ainsi, dans cette partie on s'intéresse à l'analyse du profil de température de pyrolyse des bois traités et non traité ainsi qu'à l'analyse de leurs produits de pyrolyse.

De ce fait, pour chaque essai nous avons placé 30g d'échantillon dans le réacteur *pilote 1* qui a ensuite été chauffé à puissance maximale de la résistance électrique (380W) pendant 70 minutes. Des prises de gaz ont régulièrement été effectuées tout le long du procédé pour des analyses par chromatographie en phase gazeuse.

III.1. Influence des produits d'imprégnation

Dans cette section, le bois non traité, les bois traités individuellement au cuivre, au chrome et au bore ainsi que le bois traité aux sels de CCB sous pression sont utilisés afin d'évaluer l'influence des produits d'imprégnation sur la pyrolyse du bois.

III.1.1. Profils de température de pyrolyse et bilan de matière

Les profils de température de pyrolyse des bois traités et non traité, obtenus durant les 70 minutes de temps de séjour, sont présentés dans la Figure III.6.

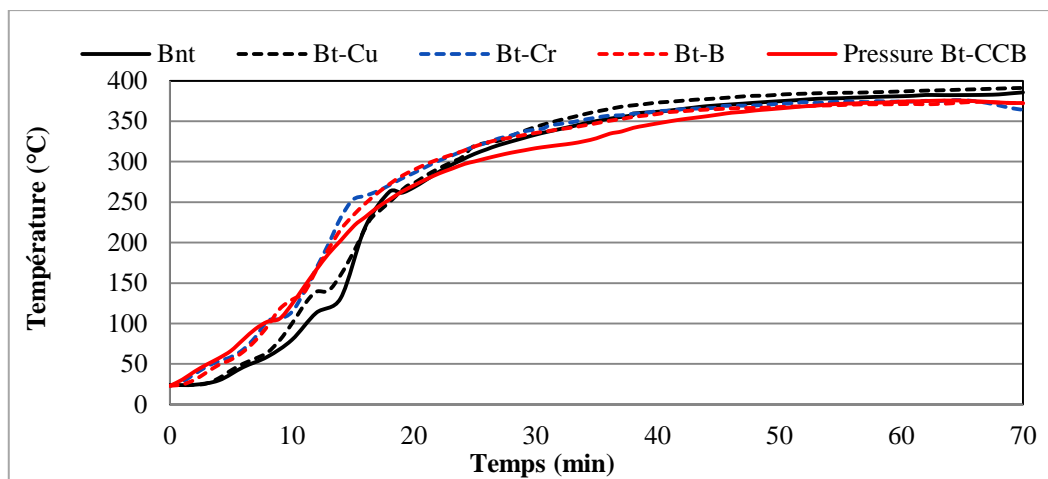


Figure III. 6. Profils de température de pyrolyse des bois non traité et traité

On constate que les profils des bois traités et non traités sont quasiment identiques. La vitesse de chauffe moyenne observée est de 10 à 15°C/min de la température ambiante à 300°C puis d'environ 2°C/min de 300°C à 400°C. Cette baisse de la vitesse de chauffage est certainement liée à la limitation du système de chauffage.

Au cours des expérimentations, on a observé dans le réfrigérant, un grand flux de vapeurs orangées aux environs de 280°C suivi de leur baisse progressive à partir de 320°C jusqu'à s'estomper autour de 380°C. Ces observations sont en adéquation avec celles de l'analyse thermogravimétrique.

Les produits de pyrolyse obtenus sont la phase solide (charbon), la phase liquide et les gaz. Les masses du charbon et de la phase liquide ont été pesées et celle des gaz déduites par différence. Le bilan de matière de ces produits est donné dans le Tableau III.3 ci-dessous.

Tableau III. 3. Bilans massiques des produits de pyrolyse des bois non traité et traités.

Produits de pyrolyse	Rendement (% massique)				
	Bnt	Bt-B	Bt-Cr	Bt-Cu	Bt-CCB
Charbon	31,46	32,03	33,72	35,43	38,58
Phase liquide	40,43	40,19	38,98	35,67	36,32
Gaz	28,10	27,7	27,3	28,9	25,10

Les résultats présentés dans le Tableau III.3 montrent que la pyrolyse des bois traités donne des rendements en charbon plus importants que la pyrolyse du bois non traité. On compte

environ 7g de plus entre le charbon du bois non traité et traité aux sels de CCB. Une fois de plus, les résultats de pyrolyse sont en adéquation avec l'analyse thermogravimétrique.

III.1.2. Analyse des produits de pyrolyse

Afin d'expliquer les observations faites précédemment, l'analyse des différents produits de pyrolyse a été effectuée.

La composition chimique du gaz et son pouvoir calorifique ont été déterminés. En ce qui concerne le charbon, des analyses élémentaires (C, H, N, S, O) ont été effectuées ainsi que la détermination de son pouvoir calorifique, son taux global de cendres et sa porosité. Quant à la phase liquide, on s'est intéressé à sa teneur en eau et son pouvoir calorifique.

III.1.2.1. Analyse des gaz

Les gaz de pyrolyse sont constitués de dihydrogène (H_2), de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO_2) et des hydrocarbures légers tels que le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), l'éthène (C_2H_4), le propane (C_3H_8), etc. La Figure III.7 présente l'évolution des fractions volumiques des gaz majoritaires (H_2 , CO, CO_2 , CH_4) de pyrolyse du bois non traité et des bois traités.

On peut distinguer deux profils. Un profil avec une croissance exponentielle dans le cas de la formation du H_2 et du CH_4 avec l'augmentation de la température et un profil avec une croissance modérée semblable à la fonction racine carrée dans le cas du CO_2 et du CO.

On note que les pourcentages volumiques de CO et de CO_2 sont les plus élevés car ils représentent les premières espèces gazeuses qui se forment au cours de la pyrolyse en raison de la structure organique du bois (groupement méthoxyle et carboxyle). Cependant, avec la présence des métaux, leur pourcentage volumique diminue. Il se pourrait que les métaux liés aux homoceluloses gênent leur formation. De tous les bois traités individuellement, cette observation est plus accentuée avec le bois traité au chrome.

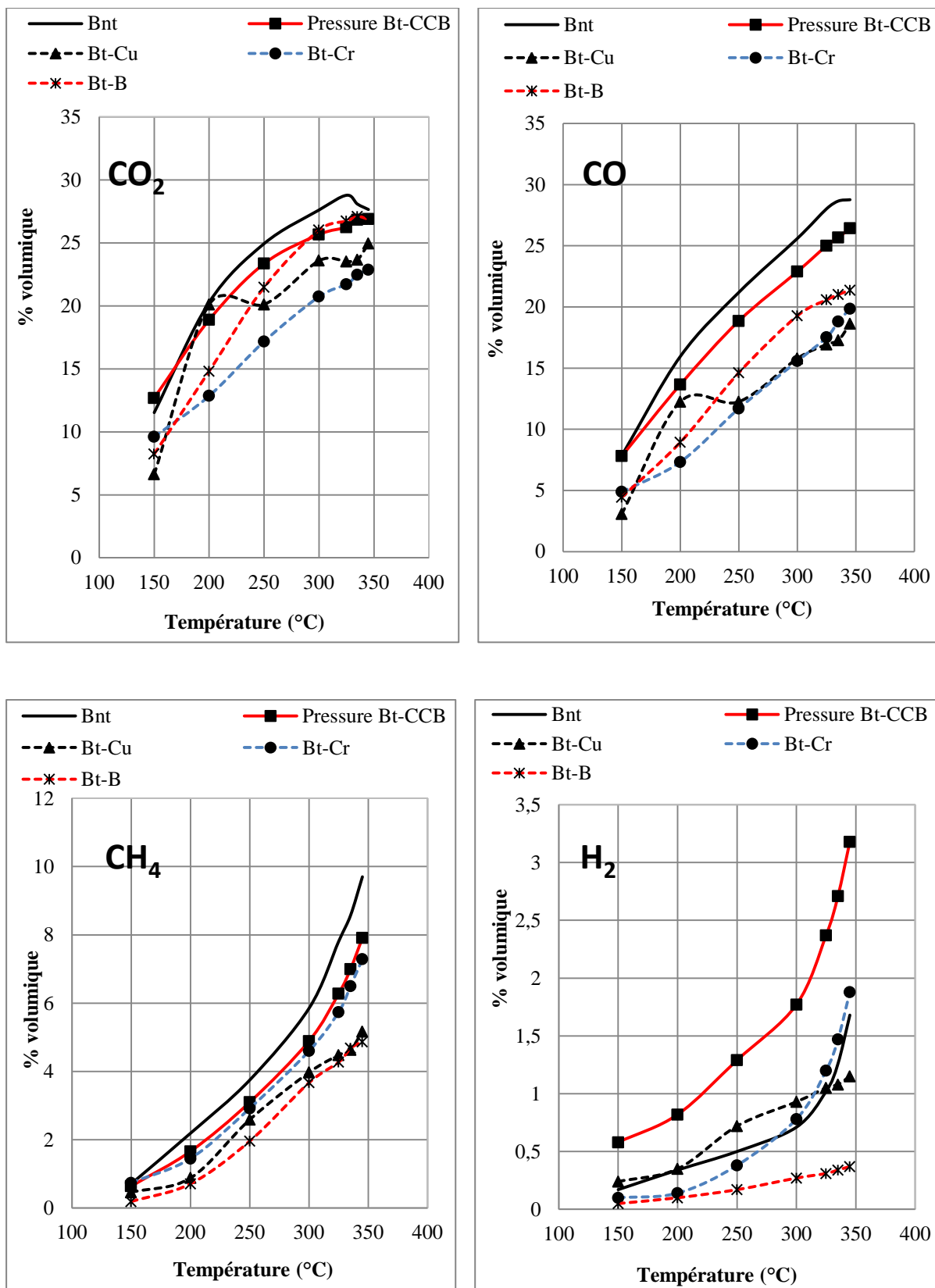


Figure III. 7. Profils de la composition chimiques des gaz de pyrolyse des bois non traité et traités.

Néanmoins, lorsque les métaux sont en mélange dans le bois traité, les pourcentages volumiques du CO et du CO₂ dégagés se rapprochent davantage du bois non traité. Il se pourrait que cette tendance soit plus influencée par le bore que par les autres métaux.

En ce qui concerne le H₂ et le CH₄, leur pourcentage volumique augment avec la température car leur formation est liée à la structure de la lignine. On note que les sels de CCB favorisent la formation de l'hydrogène et donnent un pourcentage volumique de méthane proche du bois non traité. Cette tendance pourrait être davantage influencée par le chrome que par les autres métaux.

D'une manière générale, le bore lié aux hémicelluloses diminue la formation des espèces hydrocarbonées au profit du monoxyde et du dioxyde de carbone. Ces résultats confirment l'utilisation de produits d'imprégnation au bore comme agent ignifugeants. Le chrome par contre semblent être très liés à la lignine, d'où son action sur les espèces hydrocarbonées. Quant au cuivre son action est intermédiaire. Ces observations sont en adéquation avec la littérature [65, 67] qui montre que les produits d'imprégnation forment des complexes avec le bois et catalysent la déshydratation et la dépolymérisation des holocelluloses.

On retiendra que les métaux présents en surface et en profondeur dans les bois traité réduisent la formation des gaz et des matières volatiles de pyrolyse.

III.1.2.2. Analyse des charbons

Les charbons de pyrolyse du bois non traité ou des bois traités présentent le même aspect noir de carbone. Leur analyse élémentaire est donnée dans le Tableau III.4. Les compositions en C et H sont exprimées en fraction massique par rapport à la masse brute de l'échantillon analysé. Le soufre et l'azote n'ont pas été détectés.

Tableau III. 4. Analyse élémentaire des charbons de pyrolyse des bois non traité et traités

Eléments	Composition élémentaire (%)				
	Bnt	Bt-Cr	Bt-Cu	Bt-B	Presure Bt-CCB
C	81,78	81,85	82,09	80,57	79,58
H	3,03	3,06	3,11	3,46	2,76
N	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-

On remarque que le pourcentage de carbone des bois non traité et traités sont approximativement identiques. Ceci indique que la dégradation de ces bois s'est effectuée à un niveau identique contrôlée par la température de pyrolyse. Ces résultats montrent un fois de plus que l'augmentation de la masse du charbon est liée à la présence des sels de CCB et non à la matière carbonée.

L'analyse de la porosité n'a montré aucune différence entre les charbons de bois non traité et traités. La valeur moyenne de la surface spécifique des charbons est de 5,80 m²/g, le volume poreux moyen est de 0,0030 cm³/g et le diamètre moyen des pores de 2,06 nm.

La teneur en cendres des résidus solides a aussi été mesurée. Les taux de cendres sont de 0,23% pour le bois non traité, en moyenne de 0,45% pour les bois traités individuellement et environ 3,8% pour le bois traité aux sels de CCB sous pression. Cette différence montre bien que les métaux dans les bois traités augmentent la masse du charbon.

III.1.2.3. Analyse de phase liquide

Les liquides de pyrolyse des bois non traité et traités sont de couleur jaune orangé et ont une odeur irritante. Ces produits sont séparables par simple décantation en une phase aqueuse et une phase organique riche en phénols et en molécules à masses molaires élevées.

La teneur en eau de la phase liquide des bois traités et non traité est respectivement de 89,08% et de 73,4%. De ces résultats nous notons tout d'abord que la phase liquide est essentiellement formée d'eau et ensuite que les sels de CCB augmentent la formation de l'eau d'environ 15%. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à basse température de pyrolyse, les réactions de déshydratation des holocellulose sont prédominantes. De plus, la présence des sels de chrome et de cuivre augmente davantage ces réactions. Ces résultats confirment les analyses faites sur les gaz de pyrolyse.

III.1.2.4. Pouvoir calorifique des produits de pyrolyse

Le pouvoir calorifique du charbon, de la phase liquide et des gaz sont donnés dans le Tableau III.5.

On remarque que Le pouvoir calorifique des charbons de bois non traité et traités sont approximativement du même ordre de grandeur car leur teneur en carbone est similaire.

Le bois traité au chrome produit un gaz à plus forte valeur énergétique que les bois traité au cuivre et au bore à cause de sa composition chimique qui est plus riche en CH₄ et en H₂ et dont les PCI sont respectivement de 35 MJ/Nm³ et de 10 MJ/Nm³.

Tableau III. 5. Pouvoir calorifique des produits de pyrolyse du bois non traité et des bois traités

Produits de pyrolyse	Pouvoir calorifique				
	Bnt	Bt-Cr	Bt-Cu	Bt-B	Bt-CCB
Charbon (MJ/kg)	32,86	32,03	32,83	31,53	30,13
Phase liquide (MJ/kg)	7,6	6,7	6,4	6,3	2,7
Gaz (MJ/Nm³)	18,45	13,12	10,61	11,12	15,2

Par ailleurs, le PCI du bois traité aux CCB baisse par rapport à celui du bois non traité à cause de la diminution de sa fraction volumique en CO dont le PCI est de 12,64 MJ/Nm³ (voir Figure III.7). Enfin, nous remarquons que la forte teneur en eau dans le condensat du bois traité aux CCB diminue considérablement son pouvoir calorifique.

III.2. Influence du procédé d'imprégnation

Dans cette section nous comparons les résultats obtenus des expériences de pyrolyse effectuées sur le bois traités aux sels de CCB par trempage et sous pression au bois non traité.

III.2.1. Profils de température de pyrolyse et bilan de matière

Durant la pyrolyse des bois non traité et traités aux sels de CCB, l'évolution de la température au sein du réacteur a été suivie. Les profils obtenus sont présentés dans la figure III.8.

On observe que le dipping Bt-CCB monte légèrement plus vite en température que le pressure Bt-CCB et que le bois non traité. Entre 100°C et 320°C, la température dans le réacteur monte plus rapidement pour les bois traités que pour le bois non traité.

A partir de 320°C, l'écart de température entre les courbes des bois traités et du bois non traité diminue puis fini par se stabiliser. Les températures finales de pyrolyse sont de 385°C pour le bois non traité, de 388°C pour le *pressure Bt-CCB* et de 401°C pour le *dipping Bt-CCB*.

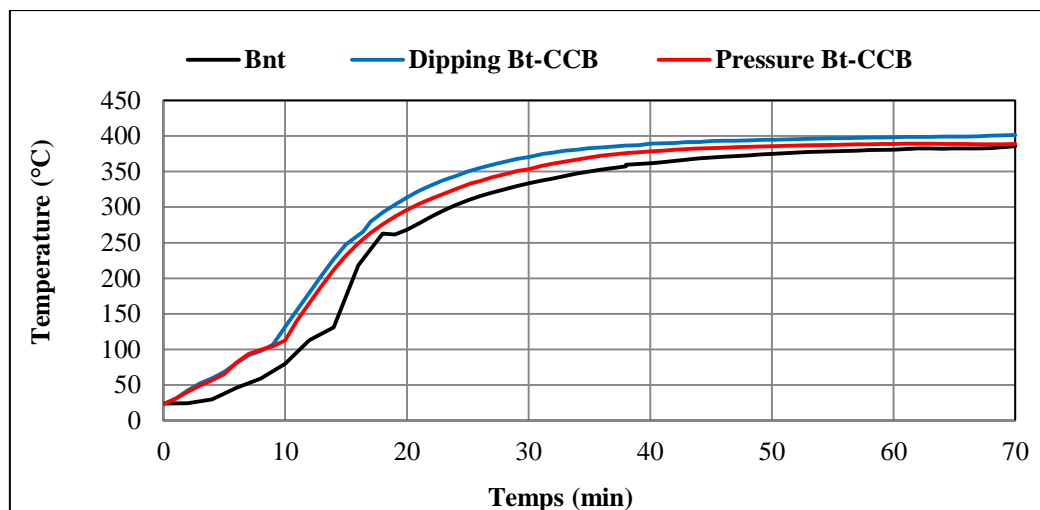


Figure III. 8. Profils de température au sein du réacteur lors de la pyrolyse du bois non traité et des bois traités

Les rendements massiques des produits de pyrolyse des bois traités et du bois non traité sont donnés dans le Tableau III.6.

Tableau III. 6. Bilan massique des produits de pyrolyse du bois non traité et des bois traité

Produits de pyrolyse	Rendement (% massique)		
	Bnt	Dipping Bt-CCB	Pressure Bt-CCB
Charbon	31,46	39,2	38,58
Phase liquide	40,43	41,21	36,32
Gaz	28,10	18,89	25,10

La littérature [65,69], rapporte que lors de la pyrolyse, l'imprégnation du bois aux sels métalliques conduit à l'augmentation du résidu solide. Les résultats du Tableau III.6 sont en adéquation avec la littérature. En effet, Nous remarquons que le rendement de charbon des bois traités est supérieur d'environ 7% à celui du bois non traité. Entre les deux bois traités on note une légère différence. Cependant la phase liquide du *pressure Bt-CCB* diminue par rapport à celle du *dipping Bt-CCB*. A cet effet, nous déduisons que le procédé d'imprégnation a une influence sur le comportement thermique du bois. Il se pourrait que la fixation et la rétention des métaux qui sont différentes entre les deux procédés [11] jouent un rôle clé dans la dégradation thermique du bois. En effet, l'imprégnation sous pression est un procédé qui

traite le bois en profondeur et permet dans ce cas une fixation maximale des métaux dans la matrice ligno-cellulosique. Par contre, l'imprégnation par trempage est un procédé de surface. Ainsi, même si la rétention des métaux est meilleure sur le *dipping-Bt-CCB* ce qui se traduit par une concentration élevée en métaux, ces derniers se sont davantage fixés à la matrice ligno-cellulosique dans le cas du *pressure Bt-CCB*. Ceci explique que les composés organo métalliques de CCB diminuent le rendement des produits condensables.

III.2.2. Analyse des produits de pyrolyse

Dans cette section notre intérêt s'est principalement orienté sur le charbon et la phase liquide. Pour cela l'analyse élémentaire et l'analyse des métaux a été effectuée sur le charbon. De plus, son pouvoir calorifique et celui de la phase liquide ont été déterminés.

III.2.2.1 Caractérisation

Les résultats de l'analyse élémentaire et du pouvoir calorifique des charbons et de la phase liquide des bois non traité et traités sont donnés dans le Tableau III.7

Tableau III. 7. Analyse élémentaire et analyse du pouvoir calorifique des résidus solides et du condensat des bois traités et non traité

Eléments	Analyse élémentaire (%)		
	Bnt	Dipping Bt-CCB	Pressure Bt-CCB
H	3,03	3,01	2,76
C	81,78	74,39	79,58
N			
S	-	0,48	-

Produits de pyrolyse	Pouvoir calorifique (MJ/kg)		
	Bnt	Dipping Bt-CCB	Pressure Bt-CCB
Charbon	32,86	29,6	30,13
Phase liquide	7,6	3,1	2,7

On observe que la teneur en carbone du charbon des différents charbons analysés est assez proche. L'écart qui est noté est certainement lié à leur concentration en métaux. Quant au

pouvoir calorifique, la légère différence observée entre les produits liquides des deux bois traités indiquent que le condensat du *dipping Bt-CCB* est plus riche en produits organiques.

III.2.2.2. Analyse des métaux dans le charbon de pyrolyse

Les charbons du bois traité aux sels de *CCB* par trempage et sous pression ont été analysés par ICP-MS (voir Chapitre II-III-2.4). Connaissant la concentration des métaux, leur taux de rétention dans le charbon a été calculé suivant l'équation III.1.

Ce taux de rétention représente le pourcentage de métal contenu dans la phase d'un produit de réaction en fonction de son rendement. Il permettra d'évaluer le bilan de métaux dans les produits de réactions durant tous nos travaux.

$$\text{Taux de rétention (\%)} = \frac{[\text{métaux}]_{\text{résidu so charbon}}}{[\text{métaux}]_{\text{bois traité}}} \times \gamma_{RS \text{ bois traité}} \quad (III.1)$$

$$\text{Où } \gamma_{RS \text{ bois traité}} (\%) = \frac{\text{masse du résidu solide}}{\text{masse du bois traité}} \times 100$$

Avec : $[\text{métaux}]_{\text{résidu solide}}$: la concentration des métaux dans le charbon (mg/g),

$[\text{métaux}]_{\text{bois traité}}$: le concentration des métaux dans le bois traité (mg/g)

Et $\gamma_{RS \text{ bois traité}}$: le rendement de charbon de la pyrolyse du bois traité

Les taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans les charbons du bois traité aux sels de *CCB* par trempage et sous pression sont donnés dans le Tableau III.8.

Tableau III. 8. Taux de rétention moyen du cuivre, du chrome et du bore dans les résidus solides de pyrolyse des bois traités

Métaux	Taux de rétention moyen (%)	
	Dipping Bt-CCB	Pressure Bt-CCB
Cuivre (Cu)	39,60	54,04
Chrome (Cr)	60,65	45,69
Bore (B)	54,88	67,20

On remarque que le charbon du *pressure Bt-CCB* a des taux de rétention en cuivre et en bore plus élevé par rapport à ceux du charbon du *dipping Bt-CCB*. Inversement en ce qui concerne le taux de rétention du chrome. Cela peut s'expliquer par la forte concentration initiale du chrome dans le *dipping Bt-CCB* mais aussi à cause de la fixation du chrome dans la matrice

carbonée. En effet, le chrome forme des liaisons fortes avec la lignine du bois qui se dégrade à des températures supérieures à celles des holocelluloses [16].

Par ailleurs, le cuivre et le bore fixés en couche superficielle lors du trempage, se fixent davantage à la cellulose et aux hemicellulose qu'à la lignine du bois. Ces composés organométalliques se volatilisent à des températures supérieures à 350°C [68]. Ceci expliquerait que les taux de rétention du cuivre et du bore diminuent dans le charbon dans le cas du bois traité par trempage. A l'inverse, dans le cas du bois traité sous pression, les métaux pénètrent en profondeur dans la paroi ligno-cellulosique et se volatilisent moins facilement au cours de la pyrolyse lente.

III.3. Synthèse

Après l'analyse thermogravimétrique des bois non traité et traités pour des masses d'environ 0,1g, la pyrolyse lente sans gaz porteur a été effectuée sur les mêmes bois pour des masses 10 fois plus grandes. Les résultats obtenus en ce qui concerne l'influence des produits et du procédé d'imprégnation sont similaires. De la pyrolyse lente des bois non traité et traités il ressort que:

- La présence des sels de *CCB* réduit légèrement la conversion du bois
- le cuivre et le bore sont davantage liés aux holocelluloses qu'à la lignine et inversement pour le chrome. D'où le taux de rétention du chrome plus élevé dans le charbon.
- Les sels de *CCB* gênent la formation des matières volatiles et des gaz
- Les composés organométalliques se volatilisent à des températures supérieures à 350°C. Le phénomène est accentué lorsque le bois est imprégné de sels de *CCB* par trempage
- Les sels de *CCB* augmentent la phase aqueuse dans les produits liquides de pyrolyse

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de la pyrolyse lente des bois non traité et traités serviront de repère pour la valorisation énergétique du bois traité aux sels de *CCB* sous pression.

IV. Optimisation du procédé de pyrolyse lente du bois traité aux sels de CCB

La valorisation énergétique des déchets de bois traités au moyen de la pyrolyse lente suscite plusieurs interrogations quant à la présence des produits d'imprégnation dans les gaz. Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de concentrer ces produits dans le charbon de pyrolyse et de valoriser les co-produits.

L'analyse thermogravimétrique précédemment effectuée a montré que la dégradation massique du bois traité aux CCB se déroule entre 260°C et 400°C. Ainsi, la pyrolyse lente du bois traité a été optimisée dans cet intervalle de température pour une concentration maximale de CCB dans le charbon. Les expériences ont été effectuées sur le bois traité aux CCB sous pression (*pressure Bt-CCB*) parce qu'il est le plus utilisé dans l'industrie du bois traité.

La littérature [68,69] rapporte que la présence des métaux dans les gaz de pyrolyse dépend de la température et du temps de séjour du bois traité dans le réacteur. Nous avons donc jugé important d'optimiser ces paramètres.

IV.1. Optimisation du temps de réaction

L'analyse thermogravimétrique a montré deux pics de dégradation thermique du bois traité aux alentours de 300°C et 370°C (Figure III.4). D'autre part, les profils de température de pyrolyse du *pressure Bt-CCB* obtenus précédemment (Figure III.8), ont montré qu'à partir de 370°C, la température augmente légèrement pendant 30 minutes jusqu'à atteindre 388°C en fin de réaction. On a ainsi observé un palier quasi-isotherme d'environ 30 minutes. De ce fait, nous avons choisi des paliers isothermes de 20 minutes et de 30 minutes à 300°C et 370°C pour l'optimisation du temps de réaction.

Sur les Figures III.9 et 10, nous présentons les rendements des produits obtenus ainsi que les taux de rétention de chrome, de cuivre et de bore dans le charbon de pyrolyse. Les métaux ont été analysés par ICP-MS et les taux de rétention calculés suivant l'équation III.1 présentée précédemment.

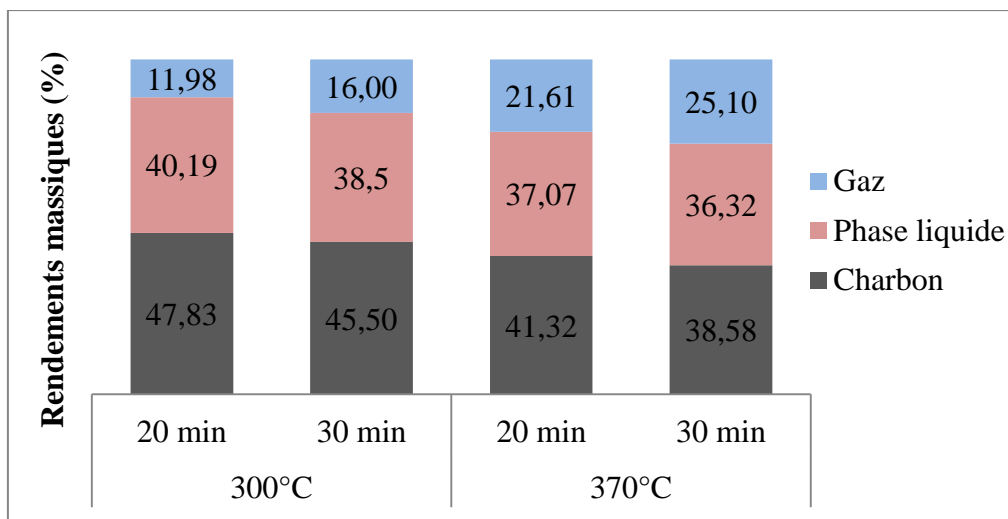


Figure III. 9. Rendements des produits de pyrolyse à 300°C et 370°C en fonction des paliers isothermes.

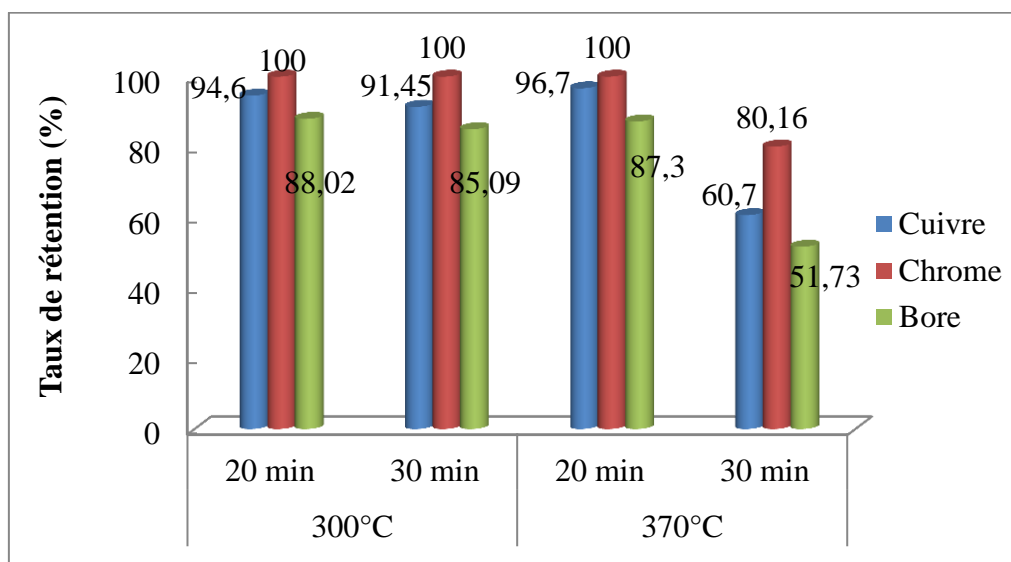


Figure III. 10. Taux de rétention des métaux dans les charbons obtenus à 300°C et 370°C en fonction des paliers isothermes.

Ces Figures ci-dessus mettent en évidence l'influence du temps de séjour sur le rendement des produits de pyrolyse et le taux de rétention des métaux dans les charbons

On observe que l'augmentation du temps de séjour diminue la masse de charbon et favorise celle des gaz quel que soit la température finale de pyrolyse. Pour la valorisation énergétique des co-produits de pyrolyse, le gaz peut être facilement valorisé comme combustible contrairement à la phase liquide qui est essentiellement constituée d'eau (comme

vue précédemment). De plus, l'analyse élémentaire effectuée sur le charbon obtenu à 300°C pendant 20 minutes et 30 minutes donne une teneur en carbone respectivement de 65,42% et 72,06%. Ainsi la teneur en carbone du charbon (son pouvoir calorifique) augmente avec le temps de séjour de pyrolyse.

Par ailleurs, l'augmentation du temps de séjour diminue le taux de rétention des métaux dans charbon. Cette dernière observation est plus accentuée lorsque la température finale de pyrolyse est de 370°C. A l'inverse, lorsque la pyrolyse lente est effectuée à 300°C, les taux de rétention des métaux sont très proches pour un temps de séjour de 20 minutes ou de 30 minutes. On note aussi que le taux de rétention du chrome n'est pas influencé par le temps de séjour à 300°C. Cette observation confirme l'hypothèse que le chrome forme des liaisons fortes avec le bois.

Tenant compte du taux de rétention des métaux dans le charbon et de la valorisation énergétique des coproduits de pyrolyse, le temps de réaction de pyrolyse choisi est de 30 minutes.

IV.2. Optimisation de la température

L'optimisation de la température a été effectuée dans entre 260°C et 400°C pour un palier isotherme de 30 minutes. La température est choisie en fonction du taux de rétention des métaux dans le charbon, la dépense énergétique et la valorisation des coproduits de pyrolyse.

IV.2.1. Rendements des produits de pyrolyse

Le rendement des produits de pyrolyse en fonction de la température est donné dans le Figure III.11. On observe que le rendement du charbon diminue avec la température au profit des autres produits. On note par contre, une augmentation du rendement du charbon à 300°C. Ce pic de la masse de charbon peut être lié aux flux de matières volatiles qui se dégagent à 300°C. En effet, l'analyse thermogravimétrique étudiée précédemment a montré que la dégradation du bois est maximale à 300°C. Il se pourrait que les matières volatiles formées n'aient pas suffisamment d'énergie pour sortir du réacteur. Alors elles se condensent sur la surface du charbon.

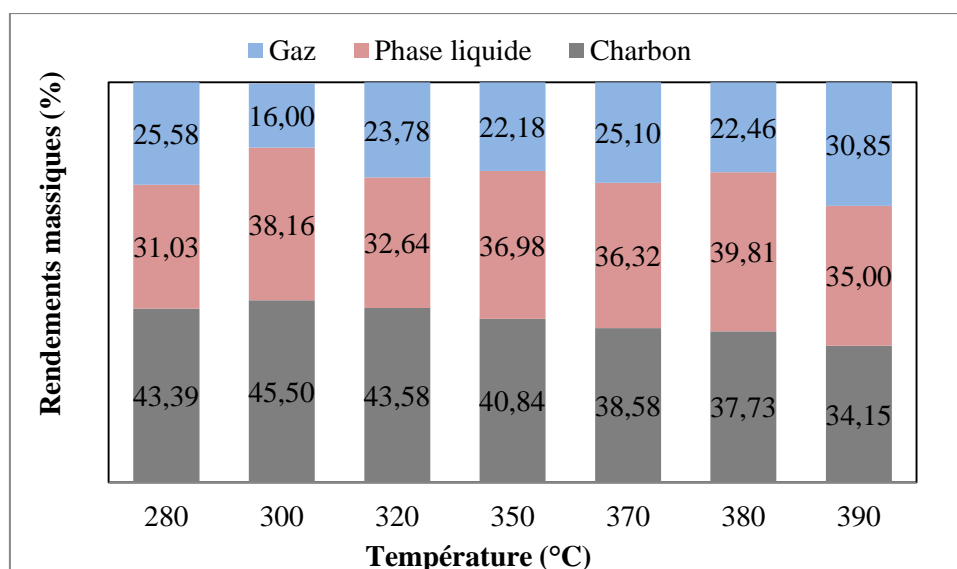


Figure III. 11. Rendements des produits de pyrolyse en fonction de la température pour un palier isotherme de 30 minutes

On peut aussi noter que les différentes fluctuations des rendements de la phase liquide en fonction de la température peuvent être liées au débit de vapeurs de pyrolyse et aux limitations du système de refroidissement de ces dernières.

IV.2.2. Analyse des métaux dans les charbons

Dans un premier temps, le cuivre et le chrome ont été analysés dans tous les charbons par spectrométrie de fluorescence X (FX) pour avoir une tendance de leur concentration en fonction de la température. Le bore étant un élément très léger, il n'est pas détecté par l'appareil d'analyse.

Les échantillons présentant les concentrations les plus élevés ont été analysés par spectrométrie par torche à plasma (ICP-MS) afin de mieux quantifier tous les métaux, calculer leur taux de rétention et choisir les conditions optimales de pyrolyse lente adaptée au bois traité aux sels de CCB.

Par la suite, tous les charbons ont été analysés par spectrométrie par torche à plasma (ICP-MS) afin d'établir une corrélation entre les deux méthodes d'analyse.

IV.2.2.1. Analyse des métaux par FX

Le spectre de rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de chaque échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire les concentrations massiques en éléments.

L'intensité des spectres de cuivre et de chrome est exprimée en coups par seconde par microampères (cps/ μ A). Cette intensité est équivalente à la concentration du métal dans l'échantillon. Afin de rapporter cette intensité au rendement de charbon, nous avons calculé "l'intensité normalisée" telle que :

$$\text{Intensité normalisée } \left(\frac{\text{cps}}{\mu\text{A}}\right) = \frac{\text{intensité de métal dans le charbon} \times \gamma_{RS \text{ bois traité}}}{100} \quad (\text{III.2})$$

Où $\gamma_{RS \text{ bois traité}} (\%) = \frac{\text{masse du charbon}}{\text{masse du bois traité}} \times 100$, le rendement en charbon

La Figure III.12 donne les concentrations de cuivre et de chrome dans les résidus solides de pyrolyse en fonction de la température.

On remarque que la quantité de cuivre dans le charbon diminue lorsque la température de pyrolyse augmente. En ce qui concerne le chrome, on n'observe pas de différence notable avant la température de 390°C. Ceci confirme une fois de plus les fortes liaisons entre le chrome et le bois.

Pour les températures de 300°C, 350°C et 370°C, on constate que les charbons sont les plus chargés. Ainsi, l'analyse du cuivre, du chrome et du bore par ICP-MS a été effectuée sur ces charbons.

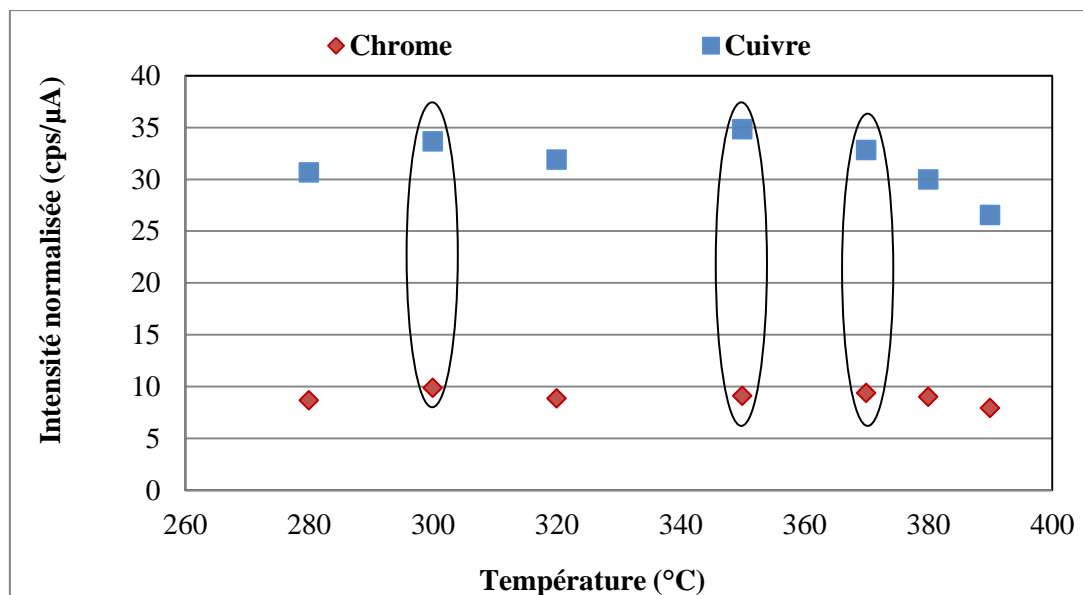


Figure III. 12. Concentration de cuivre et de chrome dans le charbon en fonction de la température-analyse par FX

IV.2.2.2. Analyse des métaux par ICP-MS

L'analyse des métaux par ICP-MS est nécessaire pour connaître avec précision la concentration de cuivre, de chrome et de bore dans les résidus solides ciblés. Les taux de rétention des métaux dans le charbon sont calculés selon l'équation III.1. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.13.

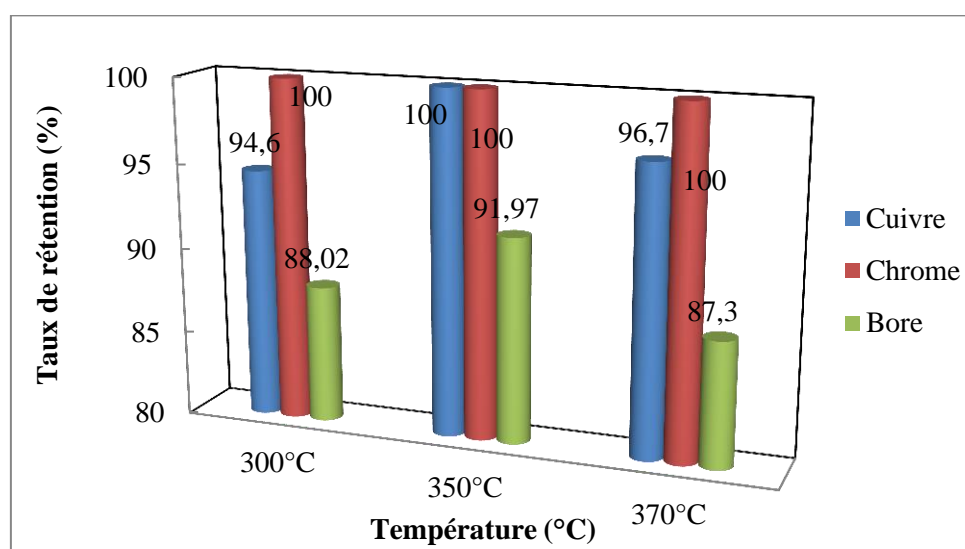


Figure III. 13. Taux de rétention des métaux dans le charbon en fonction de la température- analyse par ICP-MS

On constate que la quantité de chrome dans le charbon n'est pas influencée dans cet intervalle de température. En effet, la totalité de chrome présent dans le bois traité est piégé dans le charbon de pyrolyse quelle que soit la température. Ceci confirme que le chrome forme des complexes très stables avec le bois.

En ce qui concerne le cuivre et le bore, on observe une diminution de leur concentration dans le charbon obtenu à 300°C et à 370°C. Les composés organo-bore semblent être les plus volatils car ils sont davantage liés aux holocelluloses. Ces résultats sont en adéquation avec les observations faites au cours de l'analyse thermogravimétrique et de la pyrolyse lente des bois traité.

On note par ailleurs, que le charbon le plus chargé en métaux est obtenu à 350°C. Cependant, en tenant compte du rendement du charbon, de son taux de rétention en métaux et de la dépense énergétique, **la pyrolyse à 300°C pendant 30 minutes est un bon compromis pour la valorisation énergétique du bois traité aux sels de CCB.**

IV.2.2.3. Corrélation entre FX et ICP-MS

Les résultats d'analyse des métaux contenus dans les charbons de bois traité obtenu précédemment par FX et ICP-MS ont été croisés. La Figure III.14 montre qu'il y a une corrélation entre les deux méthodes. En effet le coefficient de corrélation de la régression linéaire du cuivre et du chrome est proche de 1.

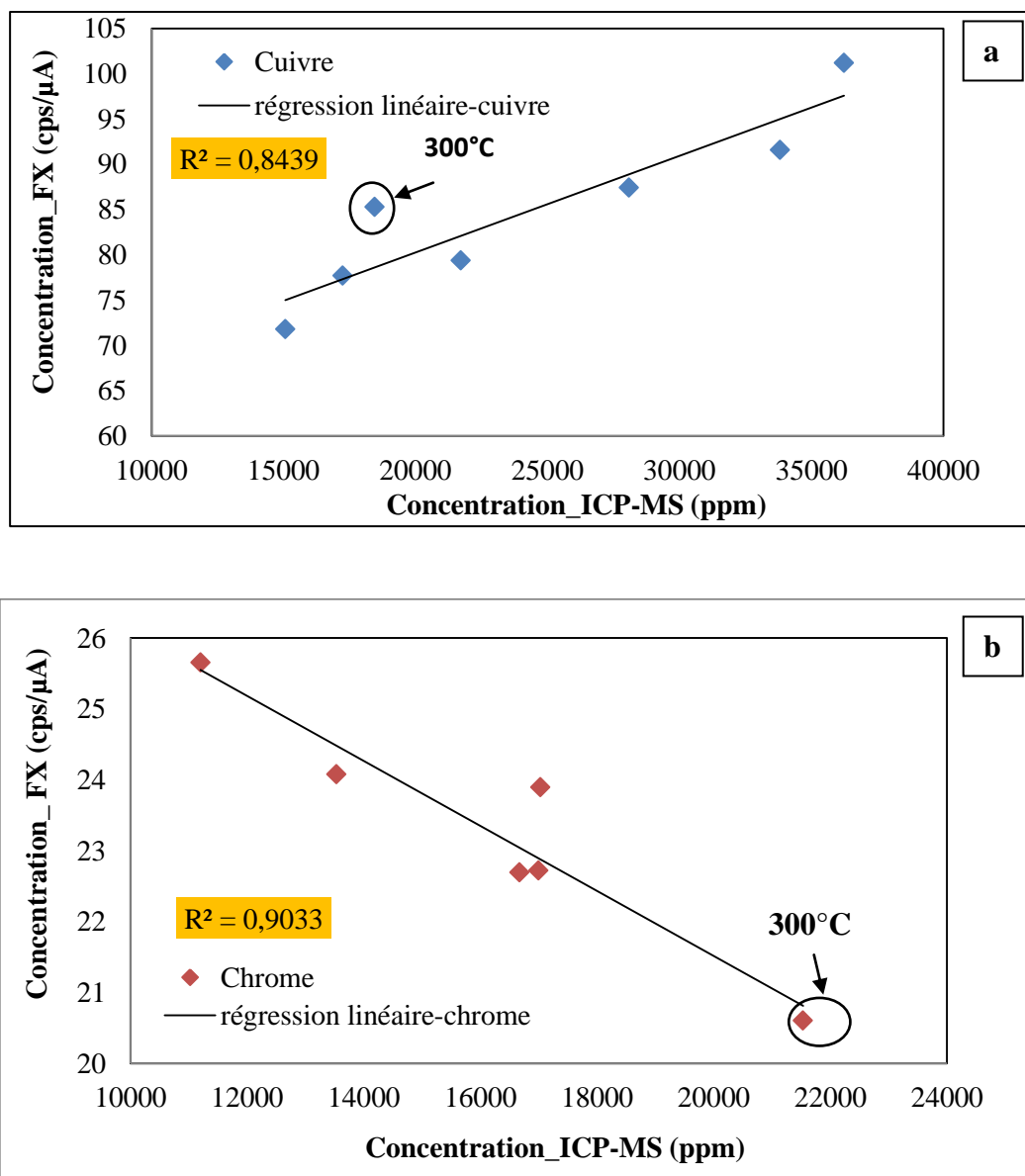


Figure III. 14. Corrélation entre ICP-MS et FX sur les analyses du cuivre (a) et du chrome (b) dans le charbon de pyrolyse

On peut toutes fois noter que la dispersion des points autour de la droite peut être due d'une part, à l'hétérogénéité de la matrice car la répartition des métaux dans le bois n'est pas homogène et d'autre part, aux erreurs cumulées de la préparation des échantillons à l'étape de

l'analyse. D'une manière générale, on peut conclure que l'analyse des métaux dans le charbon au moyen de la fluorescence X renseigne parfaitement de la tendance. Cependant pour une quantification plus approfondie du cuivre, du chrome et du bore, l'analyse par ICP-MS est l'idéale.

IV.2.3. Conditions optimales de pyrolyse

La pyrolyse lente à une température finale de 300°C pendant 30 minutes s'est révélée comme étant un bon compromis pour la valorisation énergétique du bois traité au CCB. Les bilans de matière, d'énergie et de métaux ont été récapitulés dans le Tableau III.9. De plus, l'analyse MEB du charbon a été réalisée.

L'analyse des métaux de la phase liquide de pyrolyse a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique. Les concentrations obtenues sont sous forme de traces et les taux de rétention calculés sont de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-4}\%$. Quant au gaz, il a été préalablement barboté dans de l'acide nitrique et de la soude (cf chap II). Aucune trace de métal n'a été détectée dans ces solutions par ICP-MS. Par ailleurs, le rendement énergétique a été calculé suivant l'équation II.7 (cf chap II). Les résultats sont donnés dans le Tableau III.9.

Tableau III. 9. Caractérisation chimique des produits de pyrolyse obtenus à 300°C et 30minutes

Produits de pyrolyse	Rendement (%)	Caractérisation (%)		PCI (MJ/kg et MJ/Nm ³)	Taux de rétention (%)			Rendement énergétique (%)
		C	H		Cu	Cr	B	
Charbon	45,5	72,1	3,4	30,2	94,6	100	88,0	73,1
Phase liquide	38,2	1,6	0,3	2,8	-	-	-	5,5
Gaz	16,0	-		10,8	-	-	-	9,1

On observe que le gaz ne contient pas de métaux et au vue de son pouvoir calorifique, il peut être utilisé comme source de chaleur. La phase liquide par contre, riche en eau nécessite un traitement. Ce Tableau indique aussi que le charbon est la source d'énergie essentielle des produits de pyrolyse. Cependant, à cause de sa concentration en métaux, un traitement préalable doit être effectué avant toute utilisation.

Helsen et al. [66, 68] ont travaillé sur la pyrolyse du bois traité au CCA. Ils ont montré que les métaux dans le charbon forment des agrégats et peuvent être extraits par centrifugation pneumatique. Le charbon ainsi propre est prêt à l'emploi.

Dans notre étude, l'analyse MEB du charbon a aussi été effectuée. La Figure III.15 montre en effet, que le cuivre et le chrome sont dispersés dans le charbon et forment à certains endroits des agrégats (a et b). De plus le charbon contient d'autres éléments tels que le sodium, le potassium, le soufre et l'aluminium (c). Ces observations sont semblables à celles faites par Helsen et al. [66, 68].

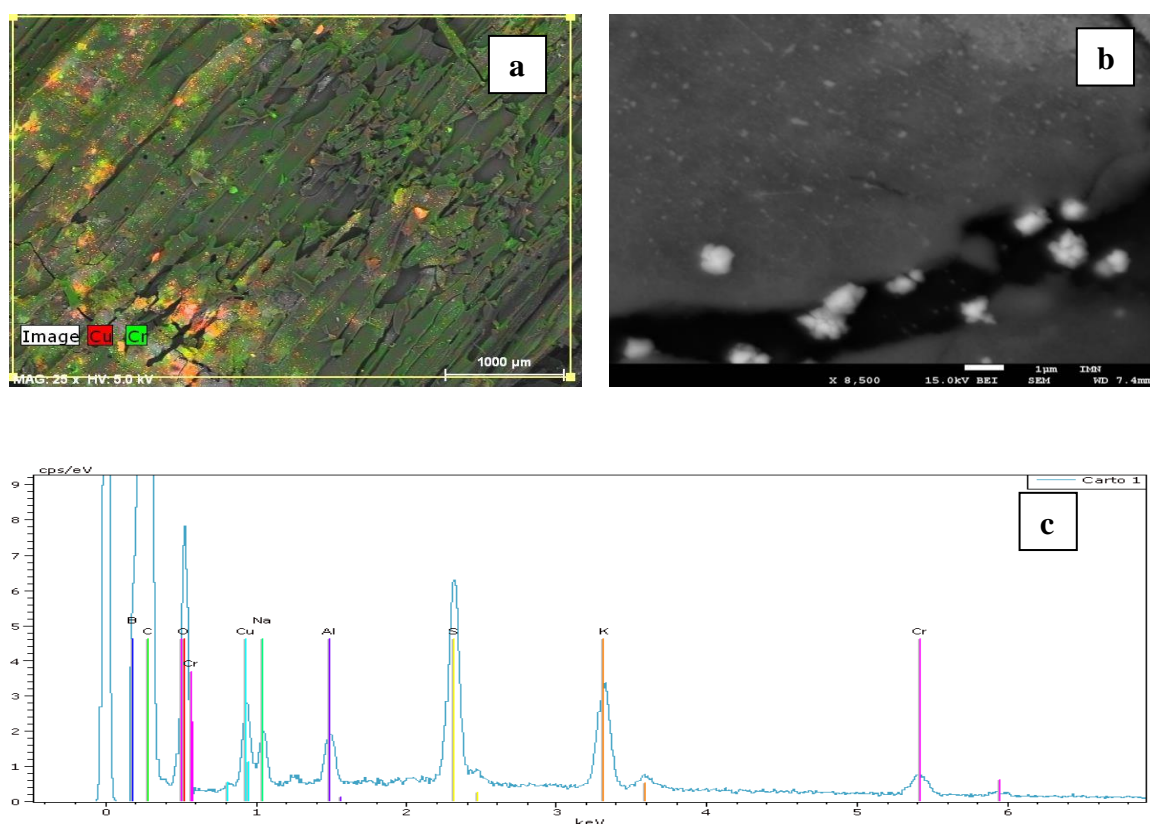


Figure III. 15. Analyse MEB du charbon obtenu par pyrolyse du bois traité aux CCB à 300°C et 30 minutes

Néanmoins, afin d'optimiser la valeur énergétique du charbon, nous proposons de le convertir en biocarburant avant d'envisager l'extraction des métaux. Cette étude est présentée dans le chapitre IV.

V. Conclusion

Dans ce chapitre l'étude expérimentale de la pyrolyse lente du bois traité aux sels de *CCB* sous pression a été menée. Pour cela nous avons tout d'abord étudié son comportement thermique au moyen de l'analyse thermogravimétrique en atmosphère inerte. Par la suite, les expériences de pyrolyse lente ont été menées à grande échelle (réacteur de 0,8L). Ainsi, les résultats obtenus ont permis d'optimiser le procédé de pyrolyse afin de concentrer les métaux dans une seule phase et de valoriser les coproduits.

L'analyse thermogravimétrique du bois traité aux sels de *CCB* a montré que les sels de *CCB* catalysent la dégradation thermique du bois. En effet, ils déplacent le début des réactions de 320°C (bois non traité) à 220°C. De plus, le processus passe par deux pics de dégradation aux environs de 300°C et 370°C.

La pyrolyse lente du bois traité a donné des résultats en adéquation avec l'analyse thermogravimétrique. En effet, on a constaté que les sels de *CCB* réduisent la formation des gaz et des matières volatiles et augmentent la phase aqueuse dans la phase liquide de pyrolyse. L'optimisation du procédé a été effectuée à différentes températures finales de pyrolyse, dans l'intervalle thermique de dégradation (260°C et 400°C). Cette étude a montré que d'une manière générale, le rendement de charbon diminue au profit du gaz et de la phase liquide avec l'augmentation de la température et du temps de séjour. Cependant à 300°C on a noté une augmentation de la masse de charbon.

L'analyse des métaux dans le charbon a montré que le chrome est le métal le plus stable. Sa concentration dans le charbon est identique à celle initialement présente dans le bois jusqu'à des températures inférieures à 390°C. Par contre le taux de rétention du cuivre et du bore dans le charbon diminue avec l'augmentation de la température. Parmi les trois sels métalliques, ceux contenant du bore sont les moins concentrés dans le charbon.

En tenant compte du rendement du charbon et de son taux de rétention des métaux, la pyrolyse à 300°C pendant 30 minutes s'est avéré être un bon compromis pour la valorisation énergétique du bois traité.

Avec son pouvoir calorifique de l'ordre de 30 MJ/kg, le charbon est la source d'énergie essentielle des produits de pyrolyse. Néanmoins, malgré son pouvoir calorifique à cause de sa concentration en métaux, un procédé d'extraction doit être envisagé avant toute

utilisation. Dans le cadre de notre étude, nous proposons de le convertir en bio-huile susceptible d'être utilisé comme biocarburant afin d'améliorer son rendement énergétique. Ainsi, l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB est l'objectif de la prochaine étude.

Chapitre IV : hydroliquéfaction du charbon de bois

traité aux sels de CCB

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de l'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB pour la production d'une bio-huile. Dans un premier temps, le charbon a été produit aux conditions optimales de pyrolyse déterminées dans le chapitre précédent. Par la suite, les paramètres expérimentaux de l'hydroliquéfaction sont optimisés par la méthode des plans d'expériences pour un rendement maximal en produits liquides. Ainsi un protocole de production de la bio-huile a été réalisé et mis en œuvre. Par ailleurs, l'influence des catalyseurs a été étudiée sur le procédé.

Démarche expérimentale

L'hydroliquéfaction est un procédé de conversion thermochimique qui permet de transformer directement la matière lignocellulosique en combustible liquide en utilisant un gaz réducteur qui peut être l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou un mélange des deux. Ce procédé fait intervenir deux réactions principales : la solvolysse ou décomposition par dissolution et l'hydrogénolysse ou décomposition par hydrogénation [82]. Les produits de ces réactions sont le gaz, l'huile et le coke.

Dans ce chapitre, il est question de valoriser le charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB en bio-huile. La problématique de ce chapitre réside dans la qualité de la bio-huile (PCI, %O), sa concentration en métaux (cuivre, chrome, bore) ainsi qu'à la consommation d'énergie nécessaire à sa production.

La démarche expérimentale menée à cet effet, est avant tout de produire le charbon de pyrolyse et ensuite d'optimiser les paramètres expérimentaux du procédé d'hydroliquéfaction du charbon pour un rendement maximal en huile. Ces paramètres sont : la nature du solvant, le ratio charbon/solvant, la pression d'injection d'hydrogène, la température finale et le temps de séjour.

Par la suite, les observations et les analyses effectuées au cours de l'optimisation du procédé, permettront d'établir un protocole expérimental pour la production du biocarburant. De plus, l'influence des catalyseurs sera étudiée sur son bilan d'énergie et des métaux.

I. Production du charbon de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB

Le charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB (Bt-CCB) a été produit à une température finale de 300°C pour un temps de résidence de 30 minutes. Ces expériences ont été menées pour 100g de bois, dans le réacteur de pyrolyse N°2 (cf chap II.)

Les produits de pyrolyse ont été pesés et analysés afin de connaître leur rendement, leur caractérisation ainsi que leur taux de rétention de cuivre, de chrome et de bore. De plus, le charbon de pyrolyse du bois non traité a été produit dans les mêmes conditions afin d'étudier l'influence des sels de CCB sur la production de la bio-huile.

I.1. Rendements des produits de pyrolyse

Le rendement des produits de pyrolyse du bois traité et non traité est donné dans le Tableau ci-dessous

Tableau IV. 1. Rendements massique des produits de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB à 300°C et 30 minutes

Produits de pyrolyse	Rendements massique (%)	
	Bnt	Bt-CCB
charbon	37,13	45,50
Phase liquide	42,84	38,50
Gaz (par différence)	20,03	16

On constate que le rendement du charbon du Bt-CCB est supérieur à celui du Bnt d'environ 8 points. Cependant les rendements de la phase liquide et par conséquent du gaz sont supérieurs dans le cas du Bnt en comparaison du Bt-CCB. Ces résultats sont en accord avec les observations faites lors de l'étude expérimentale de la pyrolyse des bois traités et non traité.

I.2. Caractérisation des produits de pyrolyse

En ce qui concerne la caractérisation du résidu solide et de la phase liquide, les résultats sont donnés dans le Tableau IV.2.

L'analyse élémentaire montre que le pourcentage de carbone du Bnt et du Bt-CCB est quasiment identique. La matière organique de ces deux bois a donc été dégradée avec la même intensité.

Diack [74] a montré que le taux de conversion du charbon en fuel dépend avant tout de son rang et que les charbons de haut rang ($\%C > 88$) sont moins réactifs que les charbons de bas rang ($\%C \leq 80$). Ainsi le résidu solide de pyrolyse obtenu dans la présente étude ($\%C = 72,06\%$) est un bon réactif pour le procédé d'hydroliquéfaction.

Tableau IV. 2. Caractérisation des produits de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB

Caractérisation	Bnt			Bt-CCB		
	Charbon	Phase liquide		Charbon	Phase liquide	
		Phase aqueuse (73,4%)	Phase lourde (26,6%)		Phase aqueuse (89,08%)	Goudrons (10,92%)
%C	72,28	14,97	59,59	72,06	6,79	55,92
%H	4,45	2,40	5,96	3,42	1,27	5,09
%N	-	-	-	0,18	0,68	0,11
%S	-	-	-	-	4,51	-
O*	23,03	82,63	34,45	20,16	86,75	38,80
Taux de cendres (%)	0,23			4,18	-	
PCI (MJ/kg)	28,30	-	15,26	29,46	-	12,30

Par ailleurs l'analyse de la composition chimique des gaz de pyrolyse du Bnt et du Bt-CCB a été effectuée. Les composants majoritaires sont le CO et le CO₂ mais on trouve aussi des traces de H₂, de C₂H₆ ainsi que d'autres composés hydrocarbonés comme le C₃H₆. Le Tableau IV.3 présente le pourcentage volumique des différentes espèces gazeuses ainsi que leur pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse.

On observe que le pourcentage volumique de CO, de CH₄ et de H₂ est supérieur dans le gaz de pyrolyse du Bnt par rapport au Bt-CCB. A l'inverse, on constate une légère augmentation de celui du CO₂ dans le gaz de pyrolyse du Bt-CCB par rapport au Bnt. Cette différence est sans doute liée à la répartition des différents produits d'imprégnation dans le Bt-CCB.

En effet, l'étude précédente de l'influence du bore sur la pyrolyse du bois (cf Chap III) a montré que le bore a tendance à diminuer la formation à favoriser la formation de CO₂ par rapport au cuivre et au chrome.

Tableau IV. 3. Composition chimique moyenne et pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse des bois non traité et traité aux sels de CCB

Espèces Gazeuses	Pourcentages volumiques (%)	
	Bnt	Bt-CCB
H ₂	0,71	0,47
CH ₄	5,85	2,93
CO	25,6	17,76
CO ₂	27,61	31,2
C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	0,44	0,26
C ₂ H ₆	0,65	0,65
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	0,27	0,37
C ₃ H ₈	0,16	0,11
Gaz	Pouvoir calorifique (MJ/Nm³)	
	Bnt	Bt-CCB
	16,99	10,78

I.3. Analyse des métaux dans les produits de pyrolyse

On s'est intéressé aux taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le résidu solide de pyrolyse du Bt-CCB. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.4.

Tableau IV. 4. Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le charbon de pyrolyse

Métaux	Bt-CCB (mg/g)	Résidu solide (mg/g)	Taux de rétention (%)
Cuivre	9,57	19,24	91,47%
Chrome	3,67	9,23	100%
Bore	5,70	10,66	85,09%

Le chrome, le cuivre et le bore sont concentrés dans le résidu solide à plus de 85% par rapport à la quantité initiale présente dans le Bt-CCB. Le chrome est celui qui est le plus fixé à la matrice carbonée d'où son taux de rétention de 100%. Ainsi à une échelle 10 fois plus grande, on obtient des résultats en accord avec l'étude expérimentale.

Les produits d'imprégnation ont aussi été analysés dans le gaz et la phase liquide. Il se trouve que la phase liquide contient environ 0,117 ppm de chrome et 0,05 ppm de cuivre. Dans les gaz par contre, les concentrations de chrome et de cuivre sont respectivement de l'ordre de 0,085 ppm et 0,13 ppm. Ces résultats montrent que les produits d'imprégnation sont concentrés dans le résidu solide.

II. Hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB

L'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB a été effectuée afin d'améliorer la valeur énergétique du charbon par sa conversion en bio-huile tout en concentrant les métaux dans les produits liquides ou solides. Le défi à relever dans cette étude sera donc de piéger le cuivre, le chrome et le bore dans le coke afin d'obtenir une bio-huile propre.

II.1. Optimisation du procédé

Plusieurs paramètres interviennent dans l'hydroliquéfaction du charbon dont: le ratio charbon/solvant, la pression d'hydrogène ainsi que la température, la nature du solvant et le temps de résidence [83].

Pour l'étude paramétrique du procédé d'hydroliquéfaction, le logiciel JMP a été utilisé. C'est un logiciel de statistique bien adapté pour la construction et l'analyse des plans d'expériences. Ainsi le plan factoriel complet noté 2^3 a été construit, où 2 correspond aux deux niveaux de variation et 3 au nombre de paramètres fixés.

Dans un premier temps, plusieurs essais ont été effectués afin de délimiter le domaine de variation des paramètres expérimentaux. Par la suite, l'étude paramétrique a été menée dans ce domaine de variation. Le taux de conversion du charbon a été calculé sur la base de la masse de solide avant et après la réaction (cf Chap II.III.1)

II.1.1. Choix du domaine de variation des différents paramètres

II.1.1.1. Température finale de réaction

L'étude précédente sur le comportement thermique du bois traité au CCB (cf chap III) a montré que sa dégradation massique atteint son maximum autour de 300°C. De plus, En raison de la limitation du chauffage de notre système, la température maximale que puisse atteindre le réacteur est de 450°C.

Cependant, il y a un écart de température d'environ 100°C entre la température de consigne et celle dans le réacteur. Ainsi la température maximale dans le réacteur tend vers 350°C. De ce fait, pour la conversion du charbon, les températures finales de réaction de 300°C et 350°C seront fixées pour le plan d'expériences.

La Figure IV.1 présente le profil de température et de pression au sein du réacteur d'hydroliquéfaction lors d'une expérience où la pression initiale d'hydrogène est de 16 bars et la température dans le réacteur de 350°C.

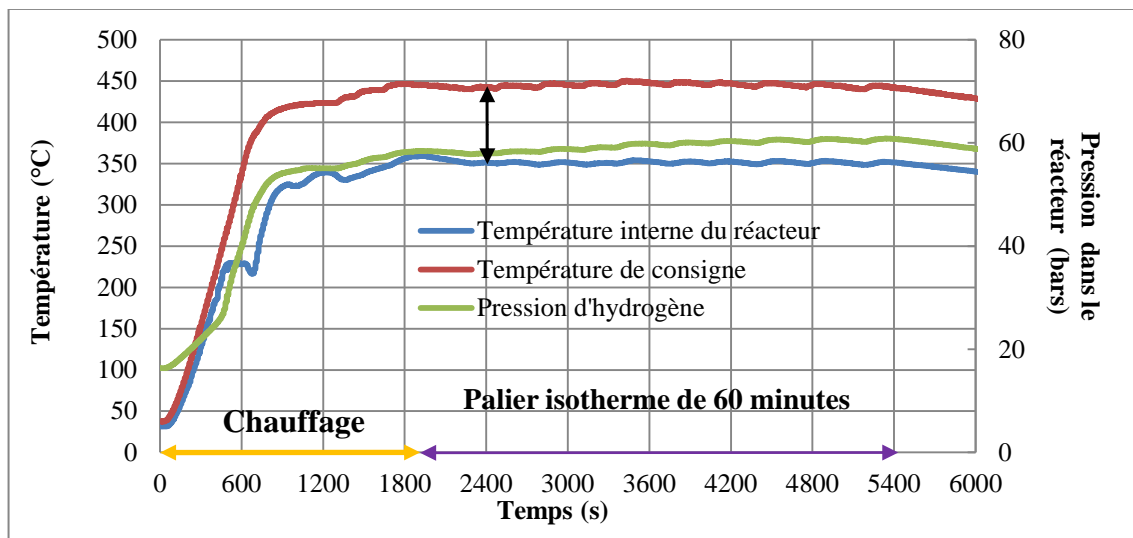


Figure IV. 1. Profil de température et de pression dans le réacteur d'hydroliquéfaction

III.1.1.2. Temps de séjour et nature du solvant

Afin de fixer le temps de séjour, des essais ont été effectués avec la tétraline comme solvant pour un temps de séjour de 30 minutes et 60 minutes aux conditions opératoires suivantes :

- Ratio charbon/tétraline de 1/10,
- Pression d'hydrogène injecté 48 bars
- température finale : 350°C

Les taux de conversion obtenus sont respectivement 67,43% et de 81,75% pour 30 minutes et 60 minutes de réaction. Ainsi le temps de séjour de 60 minutes est suffisant pour l'efficacité de la conversion du charbon en huile.

Par ailleurs, d'autres solvants (eau, éthylène glycol, éthanol) ont été testés dans les mêmes conditions opératoires. L'eau n'a eu aucun effet sur la conversion du charbon car la quantité de charbon avant et après la réaction était la même. Quant à l'éthylène glycol, il n'a pas converti le charbon. On a observé qu'il formait un mélange très compact avec le charbon, certainement en raison de sa grande viscosité ($16,06 \times 10^{-3}$ Pa.s à 25°C). Par contre avec l'éthanol, le charbon a été converti en huile à hauteur de 24,35%.

Ainsi, le choix du solvant est primordial dans le procédé d'hydroliquéfaction. Les taux de conversion du charbon les plus élevés sont obtenus avec des solvants aprotiques (donneur d'hydrogène) comme la tétraline. Ces résultats sont en accord avec la littérature [72, 73, 84].

II.1.1.3. Pression d'hydrogène et ratio massique charbon/tétraline

La pression maximale que peut supporter l'installation de liquéfaction est de 190 bars et la pression critique de la tétraline est de 35 bars à 430°C. Ainsi, les pressions d'hydrogène de 16 bars, 48 bars et 100 bars dans le domaine sous-critique de la tétraline ont été expérimentées à 300°C pendant 60 minutes pour un ratio charbon/tétraline de 1/15.

Par ailleurs, dans la littérature [83- 85], le ratio massique charbon/solvant varie dans une large gamme de valeurs. Pour déterminer l'intervalle du ratio charbon/tétraline approprié à nos expériences, les ratios 1/5, 1/10 et 1/15 ont été testés à une pression d'hydrogène de 16 bars et une température de 300°C maintenue pendant 60 minutes. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV. 5. Optimisation de la pression d'hydrogène d'injection et du ratio charbon/tétraline pour le domaine d'étude paramétrique

Conditions opératoires : T = 300°C, Char/solvant = 1/15, 60min			
Pression d'Hydrogène (bars)	16	48	100
Taux de conversion du charbon (%)	52,41	57,60	55,39
Conditions opératoires : T =300°C, P_{H2} = 16 bars, 60min			
Ratio charbon/tétraline	1/5	1/10	1/15
Taux de Conversion du charbon (%)	16,76	52,41	55,16

On remarque que le taux de conversion du charbon augmente avec la pression d'hydrogène de 16 bars à 48 bars mais diminue lorsque la pression d'hydrogène est de 100 bars. Ainsi pour le plan d'expériences, la pression d'hydrogène va varier entre 16 bars et 48 bars.

D'autre part, on constate que pour le ratio charbon/solvant de 1/5, le taux de conversion est très faible. Pour un ratio charbon/solvant de 1/5, les réactions d'hydroliquéfaction ne sont pas

effectives. Il se pourrait que la quantité de solvant ne soit pas suffisante pour que le charbon soit immergé dans la tétraline avec l'augmentation de la température du réacteur.

Lorsque l'on double la quantité de solvant pour la même quantité de charbon (ratio 1/10), la conversion du charbon triple et passe de 16,76% à 52,41%. Le ratio de 1/15 est celui qui donne le meilleur taux de conversion. Ainsi pour le plan d'expériences, les ratios charbon/tétraline de 1/10 et 1/15 seront étudiés.

II.1.2. Etude paramétrique par la méthode des plans d'expériences

II.1.2.1. Planification des expériences

Pour le plan factoriel complet 2^3 , un total de 8 expériences ont été effectuées. Ce plan factoriel est généralement utilisé dans la littérature [86]. Le domaine de variation de chaque paramètre déterminé précédemment est présenté dans le Tableau IV.6

Tableau IV. 6. Domaine de variations des paramètres expérimentaux

Niveau codés de facteur	Ratio Charbon/tétraline	Pression d'H₂ (bars)	Température (°C)
-	1/15	16	300
+	1/10	48	350

Les rendements des produits liquides, du gaz et du coke de toutes les expériences effectuées ont été regroupés dans le Tableau IV.7.

L'analyse statistique permettra ainsi de mettre en évidence le paramètre le plus influent mais également d'évaluer les effets individuels et conjugués des paramètres sur le taux de conversion du charbon. Par ailleurs, l'expérience 9, ne servira que pour étudier l'influence du temps de séjour sur le procédé.

Pour la quantification des produits, la masse de gaz est calculée par différence entre le mélange initial et le mélange final contenu dans le réacteur. Le coke est pesé après filtration du mélange. Par la suite, les produits liquides sont récupérés et pesés.

Tableau IV. 7. Résultats des expériences planifiées pour un temps de séjour de 60 minutes

Exp N°	Variables			Rendement des produits (%)			Réponse Y: Taux de conversion du charbon (%)
	Ratio charbon/tétraline	Pression d'H ₂ (bars)	Température (°C)	Coke	Produits liquides	Gaz	
	X ₁	X ₂	X ₃				
1	1/10	48	300	55,40	43,60	1	44,60
2	1/15	48	300	42,40	55,60	2	57,60
3	1/15	16	300	47,59	47,41	5	52,41
4	1/10	48	350	18,25	80,75	1	81,75
5	1/15	48	350	17,37	77,63	5	82,63
6	1/10	16	300	44,84	50,16	5	55,16
7	1/10	16	350	24,79	70,21	5	75,21
8	1/15	16	350	39,33	51,67	9	60,67

Exp N°	Conditions opératoires pour un temps de séjour de 30 minutes			Rendements des produits			Taux de conversion du charbon (%)
	Ratio	Pression d'H ₂	Température	Coke	Produits liquides	Gaz	
9	1/10	48 bars	300°C	32,57	61,43	6	67,43

Ces Tableaux donnent un bilan arrondi sur les produits mais quelques incertitudes de précisions de l'ordre de 1 à 2% doivent être prises en compte. Ces incertitudes sont liées essentiellement à la limitation du dispositif expérimental dans la récupération du mélange et au matériel de mesure (balance analytique, éprouvette, ...) (cf chap II).

II.1.2.2. Interprétation des résultats

L'effet individuel de chaque paramètre ainsi que leurs effets conjugués sur le taux de conversion du charbon ont été discutés en utilisant le diagramme de Pareto (Figure IV.2). Ce diagramme se présente sous la forme d'une série de colonne triée par ordre décroissant. Il met en évidence le facteur le plus influent sur un phénomène.

En observant le diagramme de Pareto, on peut voir que le paramètre le plus influent sur le procédé dans le domaine de variation est la température. En effet, son coefficient de régression est estimé à 11,31 et les taux de conversion les plus élevés sont obtenus à 350°C. Ces résultats sont en accord avec l'étude menée par Akhtar et al. [83] sur l'influence de la température sur le procédé de liquéfaction. Ils ont conclu que l'intervalle de températures comprises entre 300°C et 350°C est favorable à la décomposition complète de la biomasse.

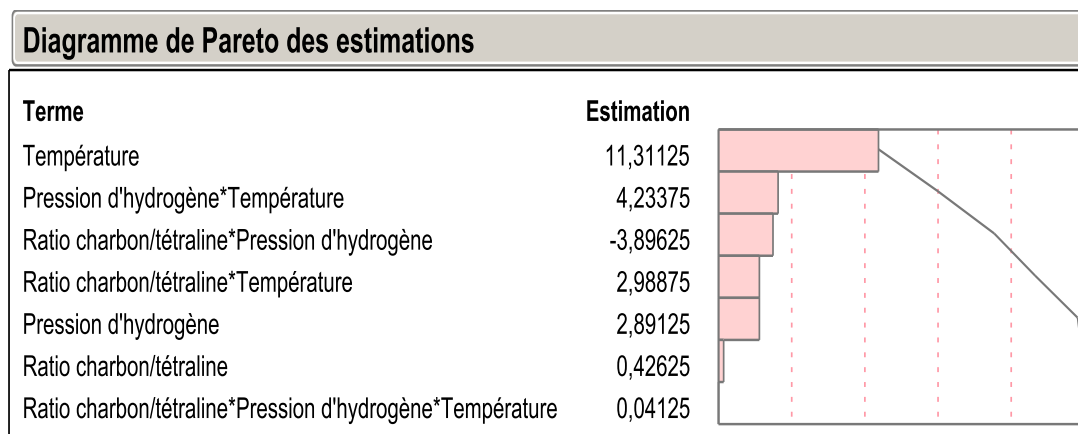


Figure IV. 2. Diagramme de Pareto

On observe aussi que l'effet conjugué de la température et de la pression d'hydrogène est plus important que l'effet individuel de la pression d'hydrogène. En effet, le rôle essentiel de l'hydrogène est de stabiliser les radicaux libres produits par la rupture thermochimique de la structure interne du charbon. Son rôle n'est effectif que lorsque la température de réaction est supérieure à 250°C [76].

On peut aussi noter que le coefficient de régression de l'effet conjugué du ratio charbon/tétraline et de la pression d'hydrogène est négatif (-3,89). Ceci implique que le taux de conversion du charbon augmente lorsque la pression d'hydrogène et le ratio charbon/tétraline diminuent simultanément. Ceci n'est vrai que pour la température de 300°C (expérience 1 et 3) car lorsque l'on augmente la température à 350°C, l'effet conjugué précédent devient négligeable par rapport à l'effet individuel de la température.

Par ailleurs, l'effet conjugué du ratio charbon/tétraline et de la pression d'hydrogène (-3,89) est plus important en valeur absolue que l'effet conjugué du ratio charbon/tétraline et de la température (2,98). En effet, l'hydrogène gazeux est essentiel pour la dépolymérisation du charbon par hydrogénolyse directe et cette réaction est favorisée par la tétraline. En effet, le

transfert de l'hydrogène de la phase gazeuse aux radicaux libres du charbon se fait essentiellement par le solvant donneur d'hydrogène (la tétraline) d'où leur influence conjuguée sur le procédé [73].

Le profileur de prévision sur la Figure IV.3, présente la tendance du taux de conversion du charbon autour de sa moyenne qui est de 63,75%, en fonction de chaque paramètre expérimental.

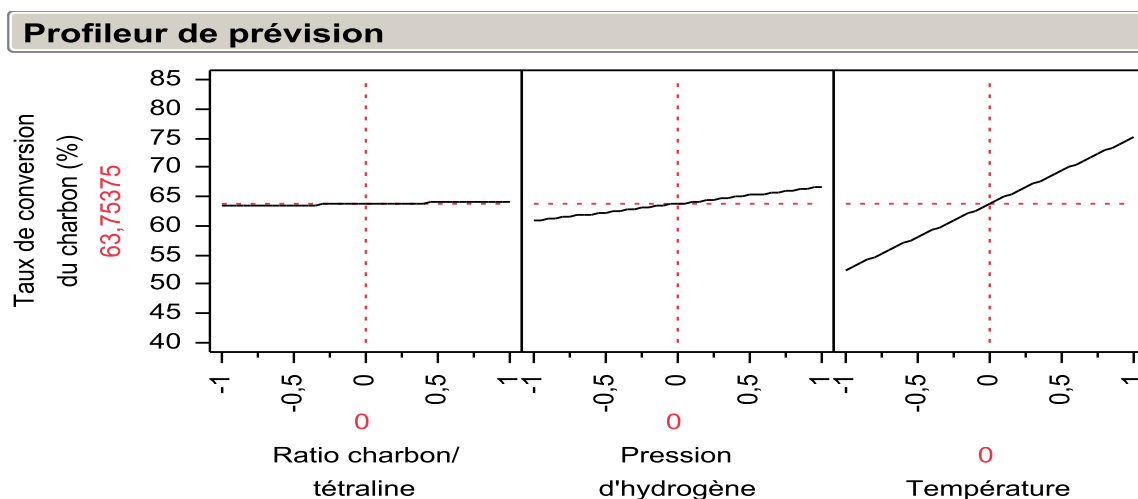


Figure IV. 3. Tendance de l'évolution du taux de conversion du charbon en fonction des paramètres expérimentaux

On observe que le taux de conversion du charbon augmente avec la pression et la température. En effet le taux de conversion maximal du charbon est obtenu pour une température de 350°C, une pression d'hydrogène de 48 bars et un ratio charbon/tétraline de 1/15. Cependant pour des raisons d'économie de matière, il est préférable de travailler avec un ratio charbon/tétraline de 1/10. En effet, on voit que dans notre domaine d'étude, le ratio charbon/tétraline influence très peu le taux de conversion du charbon. Ceci explique que pour les mêmes conditions optimales de température et de pression, le taux de conversion est de 81,75% et de 82,63% respectivement pour les ratio charbon/tétraline de 1/10 et de 1/15.

D'autre part, la température et la pression d'injection d'hydrogène, pourraient augmenter la concentration de radicaux libres et générer des réactions de repolymérisation et de cyclization avec formation de coke. En ce qui concerne la pression, ce phénomène a été observé précédemment dans cette étude pour une pression d'hydrogène d'injection de 100 bars.

Quant à la température, Beauchet et al. [73] ont étudié la liquéfaction de la biomasse (herbes+bois+paille) dans la tétraline et ils ont remarqué que le taux de conversion diminuait au-delà de 380°C.

Ainsi il y a toujours un seuil à respecter en fonction de la matière première (charbon, bois, ...), du solvant (polaire ou apolaire,...) et des paramètres thermodynamiques du réacteur (vitesse de chauffe, temps de refroidissement,...). En dessous de ce seuil, la matière première n'est pas convertie et au dessus, des réactions indésirables peuvent se produire.

Dans la présente étude, la température de 350°C maintenue pendant 60 minutes sous une pression d'hydrogène de 48 bars et un ratio charbon/tétraline de 1/10 sont les conditions optimales de conversion du charbon en huile avec un rendement d'environ 82%.

III.1.2.3. Modélisation

Un modèle mathématique qui relie les paramètres expérimentaux au taux de conversion a été établi (cf Chap II.III.3). La fonction polynomiale correspondante à cette étude est la suivante :

$$Y = 63,75 + 0,42 X_1 + 2,88X_2 + 11,31X_3 - 3,90X_1X_2 + 2,98X_1X_3 + 4,22X_2X_3 + 0,04X_1X_2X_3 \quad (IV.1)$$

Le graphique sur la Figure IV.4 (obtenu expérimentalement) présente des valeurs du taux de conversion observé en fonction de celles du taux de conversion prévues par le modèle mathématique. On constate que le coefficient de corrélation linéaire R^2 est égal à 1. Ceci indique la validité du modèle mathématique sur l'étude paramétrique.

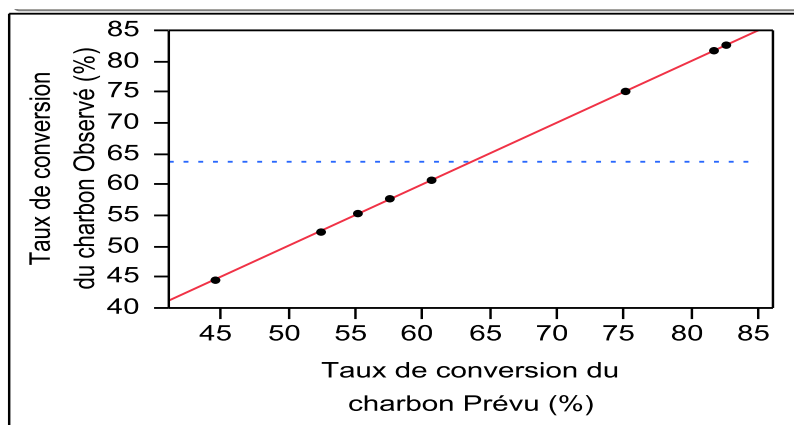


Figure IV. 4. Validation du modèle mathématique

II.2. Analyse des produits d'hydroliquéfaction

L'hydroliquéfaction du charbon produit du liquide (l'huile), un résidu solide (le coke) ainsi que du gaz. Des analyses ont été effectuées sur chaque produit afin d'identifier la répartition des métaux dans les produits et de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux sur leur composition chimique.

II.2.1 Produits gazeux

II.2.1.1. Composition chimique et pouvoir calorifique

Les gaz récupérés en fin d'expériences ont été analysés par micro GC (cf Chap II.III.2). Les gaz détectés sont l'oxygène et de l'azote provenant à la fois de l'air absorbé lors du prélèvement du gaz ainsi que l'azote utilisé pour balayer le réacteur. On y trouve aussi l'hydrogène (injecté et produit) ainsi que d'autres espèces gazeuses produites qui sont majoritairement le CO_2 , le CO , le C_2H_6 et le CH_4 .

En fonction de toute cette composition chimique, le pouvoir calorifique du gaz récupéré de chaque expérience a été déterminé. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.8.

La Figure IV.5 ne présente que les pourcentages volumiques des espèces gazeuses majoritaires produites. Il en sera le cas, tout au long de l'étude.

Tableau IV. 8. Pouvoir calorifique des gaz d'hydro liquéfaction du plan d'expériences

Exp N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Pouvoir calorifique (MJ/Nm ³)	19,91	21,02	21,03	21,76	32,36	22,74	23,90	36,73

Le Tableau IV.8 montre que les gaz produits au cours des expériences 5 et 8 ont un pouvoir calorifique supérieur en comparaison des autres expériences.

En effet, la fraction volumique du méthane, qui est le plus combustible de tous les gaz majoritaires ($\text{PCI}=35,84\text{MJ/Nm}^3$) est de 2% et 5% respectivement dans le cas des expériences 5 et 8. Suivant les expériences, le rendement massique des gaz d'hydroliquéfaction varie de 4% à 12% par rapport au mélange introduit dans le réacteur (charbon + solvant).

Pour les taux de conversion de 81,75% le rendement massique de gaz est de 7% tandis qu'il est de 10% lorsque le taux de conversion du bois est de 82,63%. Ceci justifie davantage le choix de l'expérience 4 pour la conversion optimale du charbon.

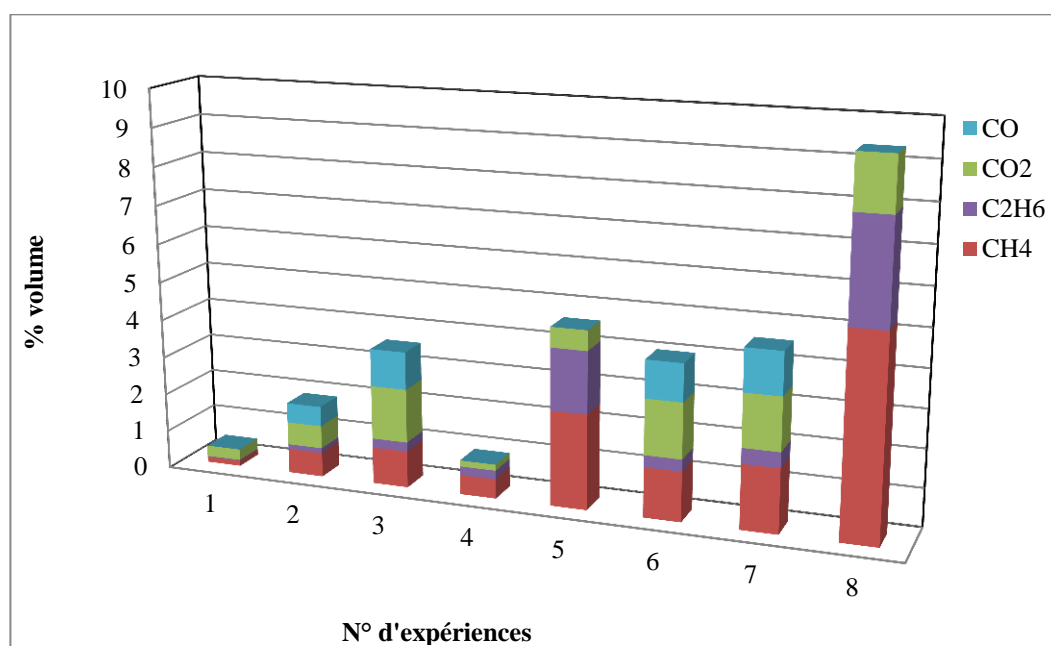


Figure IV. 5. Composition chimique du gaz d'hydroliquéfaction correspondants à chaque expérience

III.2.1.2. Influence des paramètres opératoires

La Figure IV.5 montre que la fraction volumique de chaque gaz change d'une expérience à l'autre. Ceci met en évidence l'influence de chaque paramètre expérimental sur le mécanisme réactionnel du procédé. Ainsi l'analyse de la formation et l'évolution des gaz servira à la compréhension du mécanisme réactionnel de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux CCB.

- **Température et pression d'hydrogène**

Pour un ratio de 1/10 à 48 bars, la température influence très peu le volume de gaz. On constate une légère augmentation de la quantité de gaz avec la température. Par contre le pourcentage volumique de CH₄ augmente avec la température de 0,135% à 0,51%. La tendance est la même pour un ratio de 1/10 à 16 bars. Ainsi pour le ratio charbon/tétraline de 1/10, la pression d'hydrogène est le paramètre le plus influent sur la formation des gaz. D'où la diminution du rendement de gaz de 5 à 1 entre les expériences 1 et 6 puis 4 et 7. Cette diminution de matières volatiles s'accompagne d'une augmentation du taux de conversion.

Pour un ratio de 1/15 à 48 bars, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la fraction gazeuse dont les hydrocarbures sont majoritaires. De plus à 350°C, on constate la disparition du CO et la diminution de la fraction volumique de CO₂. Il en est de même pour un ratio de 1/15 à 16 bars. On en déduit que la température influence le mécanisme de formation et de consommation du CO. Il se pourrait que l'augmentation du CH₄ et du C₂H₆ soit liée à :

- la recombinaison du CO et du CO₂ avec l'hydrogène injecté ou l'hydrogène issu de la déshydrogénation de la tétraline (par méthanation ou par hydrogénolyse)
- ou encore à l'attaque du CO et du CO₂ sur la matrice carbonée

On peut aussi noter que la température de 300°C est favorable à la consommation de CO et non à sa formation.

- **Ratio charbon tétraline**

Pour une même quantité de charbon, lorsqu'on diminue le ratio charbon/tétraline de 1/10 à 1/15, les matières volatiles s'échappent sous l'effet de la chaleur, mais leur concentration n'atteint pas le niveau permettant leur recombinaison. Ainsi, elles restent à l'état gazeux/vapeur et augmente le volume de gaz. Cette tendance est observée entre les expériences 1 et 2, 7 et 8, 3 et 6 ainsi que entre les expériences 4 et 5.

- **Temps de séjour**

La Figure IV.6 montre les fractions volumiques des gaz majoritaires obtenus par hydroliquéfaction du charbon durant 30 minutes et 60 minutes de réaction dans les mêmes conditions opératoires (1/10, 48 bars, 350°C).

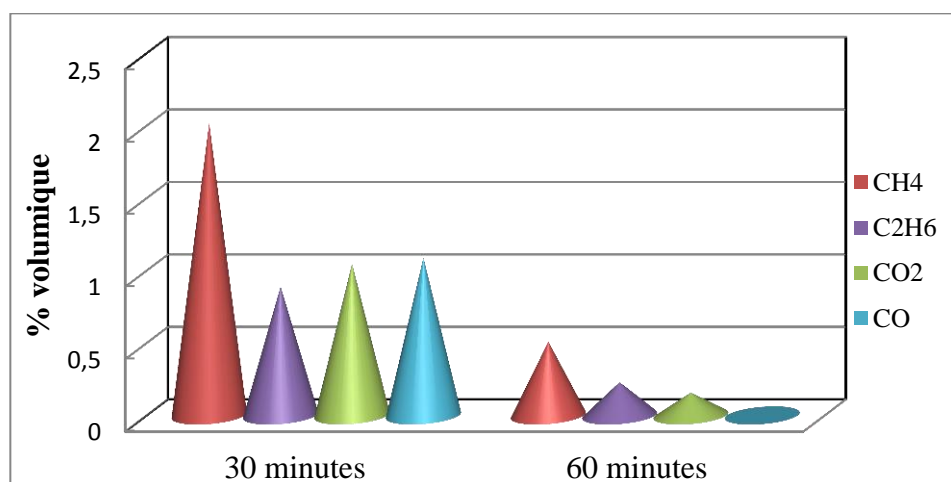


Figure IV. 6. Evolution des gaz d'hydroliquéfaction du charbon Bt-CCB en fonction du temps de séjour

On observe que le volume de gaz diminue avec le temps de séjour. De plus, le CO a complètement disparu au bout de 60 minutes. Ces résultats montrent que les matières volatiles formées, réagissent avec le charbon tout le long du procédé en améliorant ainsi le taux de conversion du charbon en huile. Afin de conforter ces observations, l'analyse élémentaire du coke obtenu pour les deux temps de séjour a été effectuée. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.9.

Tableau IV. 9. Composition élémentaire du coke en fonction du temps de séjour

(1/10, 48 bars, 350°C)

Temps de séjour (min)	Composition élémentaire du coke (%)			
	C	H	N	S
30	69,98	3,90	-	1,33
60	60,96	3,62	-	1,75

On peut constater que la teneur en carbone est plus élevée pour le coke obtenu à 30 minutes par rapport à 60 minutes de réaction. Ceci sous entends que le temps de séjour de 30 minutes favorisent les réactions de dégradation thermochimiques tandis que celui de 60 minutes favorisent plus tôt les réactions de solvolysé. Ainsi le taux de conversion du charbon augmentent avec le temps de séjour de 67,43% à 81,75%.

II.2.2 Produits solides

Le coke récupéré après filtration de l'huile est séché puis analysé afin de connaître sa composition élémentaire et sa concentration en cuivre, en chrome et en bore. Par ailleurs des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées pour observer l'influence de l'hydroliquéfaction sur la structure interne du charbon.

II.2.2.1. Composition élémentaire

L'analyse élémentaire des cokes issus des différentes expériences du plan expérimental est donnée dans le Tableau IV.10.

On constate que les cokes de teneur en carbone les plus faibles sont obtenus pour les expériences 4 et 5 qui correspondent au meilleur taux de conversion du charbon (respectivement 81,75% et 82,63%). Dans ces conditions expérimentales (48 bars-350°C), les

réactions d'hydroliquéfaction sont favorisées par rapport aux réactions de dégradation thermochimiques. Inversement pour le coke de l'expérience 3 (16 bars-300°C).

Tableau IV. 10. Composition élémentaire du coke en fonction des paramètres opératoires

Composition (%)	N° d'expériences							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C	73,46	73,54	75,17	60,96	57,62	71,69	73,01	71,52
H	4,55	4,56	4,31	3,62	3,53	4,59	3,98	4,29
N	0,25	-	-	-	-	-		0,35
S	0,48	0,76	0,64	1,75	1,96	0,77	1,20	0,87

Les cokes issus des expériences 1, 2 et 7 sont approximativement identiques. Il en est de même entre les expériences 6 et 8. La teneur en carbone de ces cokes est influencée par l'augmentation de la température et du ratio charbon/tétraline. Ces observations confirment l'influence des différents paramètres opératoires sur le procédé d'hydroliquéfaction.

II.2.2.2. Quantification du cuivre, du chrome et du bore dans le coke

Dans un premier temps, les produits d'imprégnation piégés dans le coke ont été analysés par FX pour connaître la tendance du taux de rétention du cuivre et du chrome dans le coke en fonction de son taux de conversion. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV.7. D'une manière générale on observe que la concentration du chrome et du cuivre dans le coke diminue avec l'augmentation du taux de conversion du charbon.

Par ailleurs, la Figure IV.7 montre que la concentration de chrome dans le coke ne varie quasiment pas à 300°C (expériences 1, 3, 6 et 2). Ce qui signifie que ni le ratio charbon/tétraline, ni la pression d'hydrogène n'influencent les réactions qui impliquent la transformation des composés organométalliques contenant le chrome. A l'inverse, à 350°C, la concentration du chrome varie avec les conditions opératoires (expériences 8, 7, 4 et 5). En ce qui concerne le cuivre, sa concentration dans le coke varie avec l'effet conjugué de tous les paramètres opératoires.

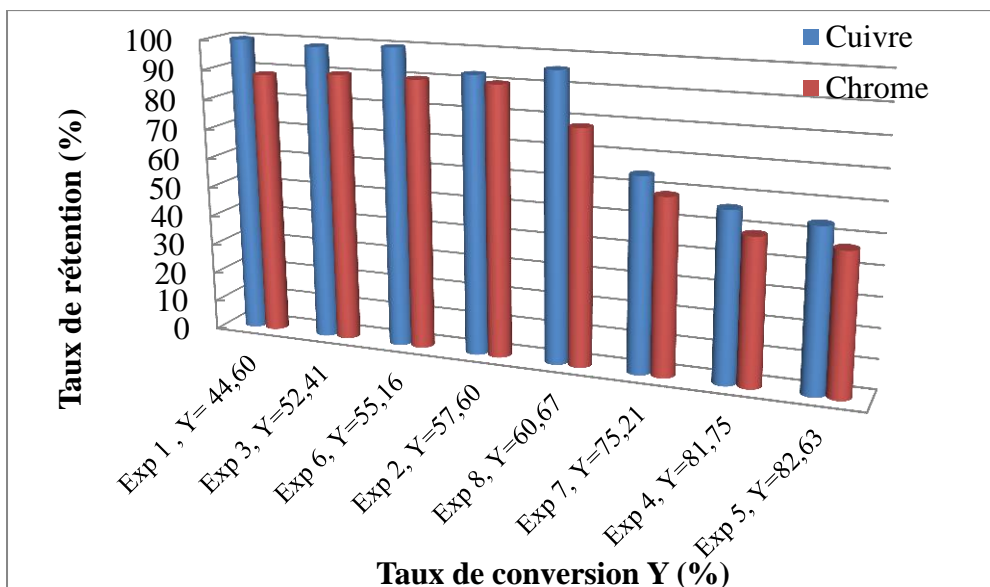


Figure IV. 7. Analyse des métaux par FX. Evolution du taux de rétention du cuivre et du chrome dans le coke en fonction du taux de conversion

Le coke issus des expériences 1, 4, 5 et 8 ont été analysés par ICP-MS afin de quantifier plus précisément la concentration du cuivre, du chrome et du bore. Ces expériences ont été choisies par ce qu'elles sont atypiques en terme de rendement en gaz (cf Figure IV.5) et de taux de conversion. Les résultats sont donnés sur la Figure IV.8.

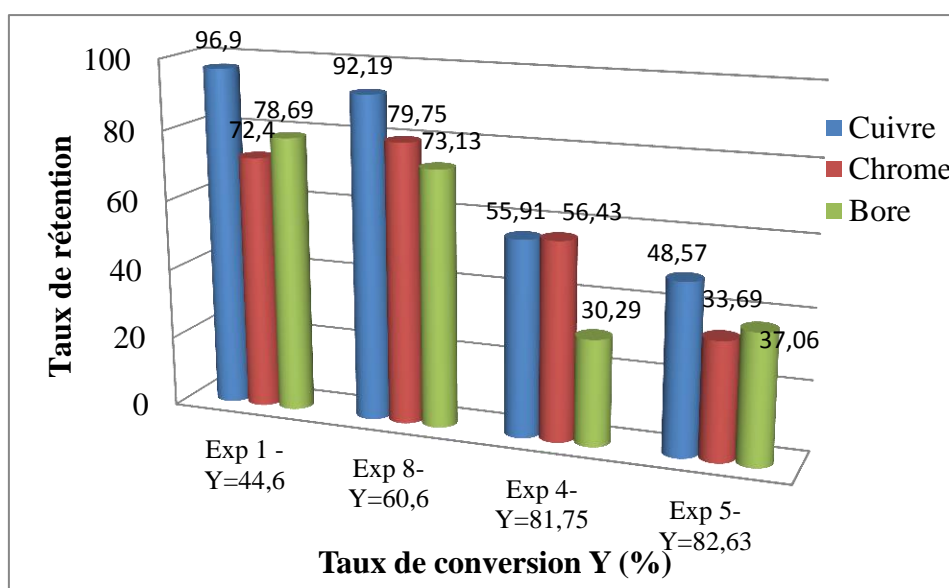


Figure IV. 8. Analyse des métaux par ICP-MS/ Evolution du taux de rétention du cuivre,, du chrome et du bore en fonction du taux de conversion

On constate que la tendance et l'ordre de grandeur du taux de rétention des produits d'imprégnation dans le coke est la même que celle observée par FX. Le taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore diminue avec l'augmentation du taux de conversion. Cependant l'analyse par ICP-MS nous renseigne sur la concentration du bore qui n'est pas détectable par FX.

Entre les expériences 1 et 4, on observe que pour un ratio de 1/10 et une pression d'injection d'hydrogène de 48 bars, la concentration de bore dans le coke diminue de plus de 50% avec l'augmentation de la température. Lorsque l'on s'intéresse aux conditions optimales de conversion du charbon en huile, on s'aperçoit que le coke contient environ 56% de cuivre et de chrome et environ 30% de bore.

Tous ces résultats montrent que par le procédé d'hydroliquéfaction, les métaux ne sont plus concentrés dans une seule phase contrairement à la pyrolyse où la quasi-totalité du cuivre, du chrome et du bore sont piégés dans la phase solide (charbon). Il se pourrait donc que les composés organométalliques soient dissous dans l'huile d'où la diminution de la concentration des métaux avec l'augmentation du taux de conversion du charbon en huile. Un bilan des métaux sera effectué sur les produits d'hydroliquéfaction obtenus aux conditions opératoires optimales.

II.2.2.3. Analyse MEB

L'analyse MEB du charbon et du coke issus de l'expérience 4 a été effectuée. Le coke de l'expérience 4 a été choisi parce qu'il contient le plus de métaux. Les images prises au cours de l'analyse sont présentées sur la Figure IV.9.

On observe que la structure du charbon de bois traité CCB est différente de celle de son coke d'hydroliquéfaction. En augmentant le grandissement de 200 à 550, on distingue davantage les différences. En effet, on observe que les métaux sont sous forme de particules fines blanches agglomérées dans le charbon tandis que dans le coke d'hydroliquéfaction, ils forment une pellicule plus ou moins étendue à la surface.

On observe aussi que les pores qui se distinguent bien sur le charbon ne sont pas observées sur le coke mais on remarque plutôt la présence de microsphères de tailles différentes. Ainsi, la structure du charbon de bois est modifiée sous l'influence des paramètres opératoires d'hydroliquéfaction

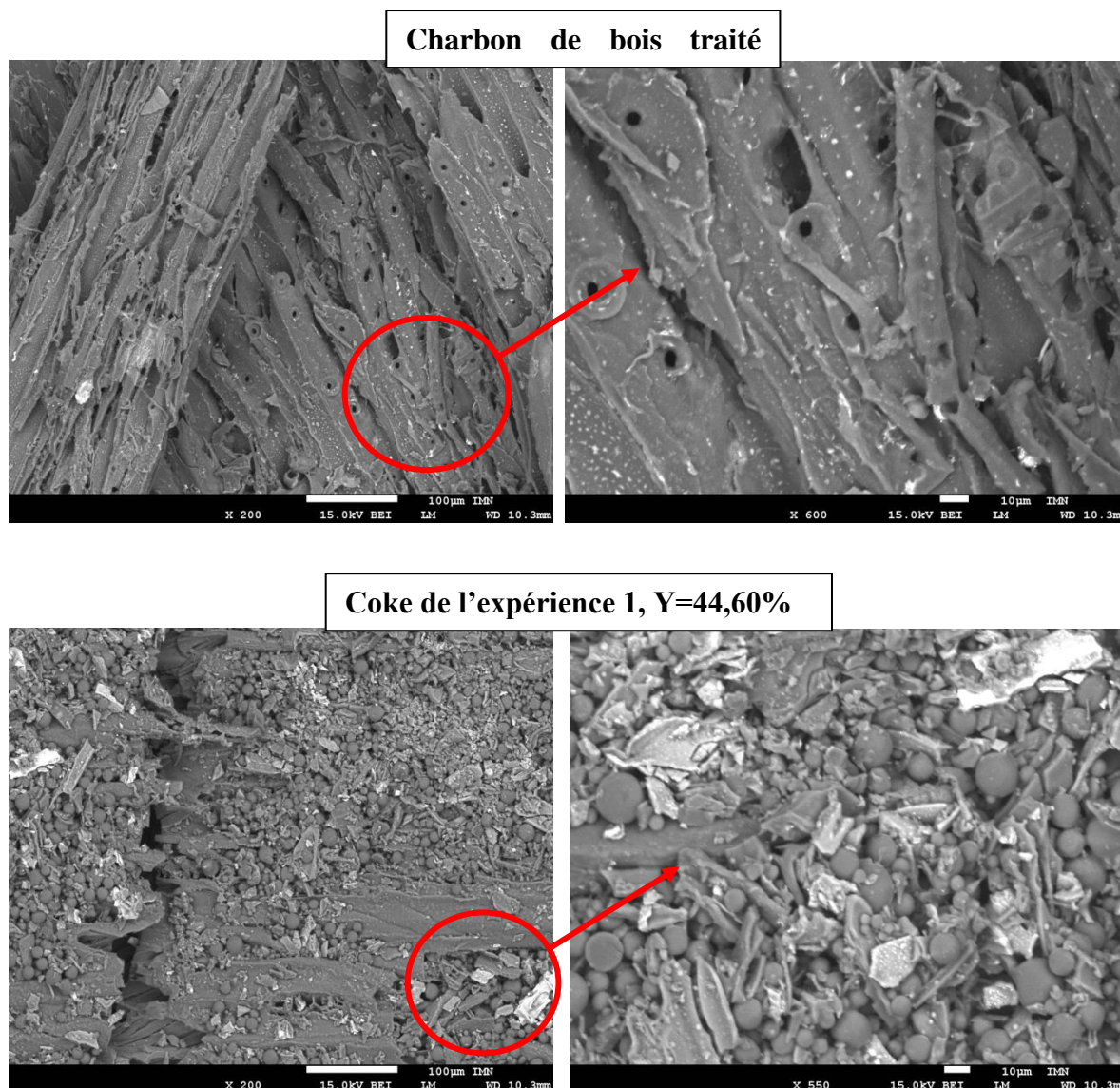


Figure IV. 9. Comparaison entre le charbon et le coke issu de l'expérience 1 (Y=44,60%)

II.2.3 Produits liquides

Les produits liquides d'hydroliquéfaction sont de couleur noire et contiennent des particules solides en suspension. Les produits liquides filtrés sont ensuite analysés par GC-MS et par SAA afin de déterminer respectivement sa composition chimique et sa concentration en produits d'imprégnation du bois. De plus, l'analyse élémentaire ainsi que la détermination du pouvoir calorifique de l'huile ont été effectuées.

II.2.3.1. Caractérisation

Les produits liquides des expériences 4, 5 et 8 ont été distillés avec un taux de récupération de tétraline de 60%. La composition élémentaire de ces huiles est donnée dans le Tableau IV.11.

Tableau IV. 11. Analyse élémentaire et pouvoir calorifique des produits liquides d'hydroliquéfaction

N° Expérience	Composition élémentaire (%)					Inorganiques (%)	PCI (MJ/kg)
	C	H	N	S	O		
4	62,75	6,03	-	-	6,87	24,35	40,69
5	53,62	5,54	-	-	14,3	26,54	40,74
8	44,68	5,46	-	-	24,42	25,44	40,62

D'une manière générale, on remarque que toutes les huiles ont un pouvoir calorifique quasiment identique tandis que la teneur en oxygène varie. Ceci est sans doute liée à la tétraline présente les produits liquide et dont le PCI est environ de 41MJ/kg.

La variation de la teneur en carbone ou en oxygène (masse organique) est fortement liée à la masse d'inorganiques (sels de CCB) présentes dans les produits liquides. La masse d'inorganique a été calculée par différence avec celle analysée dans le coke.

Ces résultats donnent une tendance et montrent que l'expérience 4 donne des produits liquides de meilleure qualité. Les conditions opératoires de l'expérience 4 semblent être l'idéal pour la production de la bio-huile.

III.2.3.2. Composition chimique

L'extraction des composants a été effectuée avec l'heptane et avec le toluène pour les constituants non solubles dans l'heptane. L'huile obtenue des expériences 1,2,3,4, 6 et 9 ont été analysées afin de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur sa composition. On peut observer sur la Figure IV.10.a. que la composition de l'huile ne varie pas quelque soient les conditons opératoires d'hydroliquéfaction.

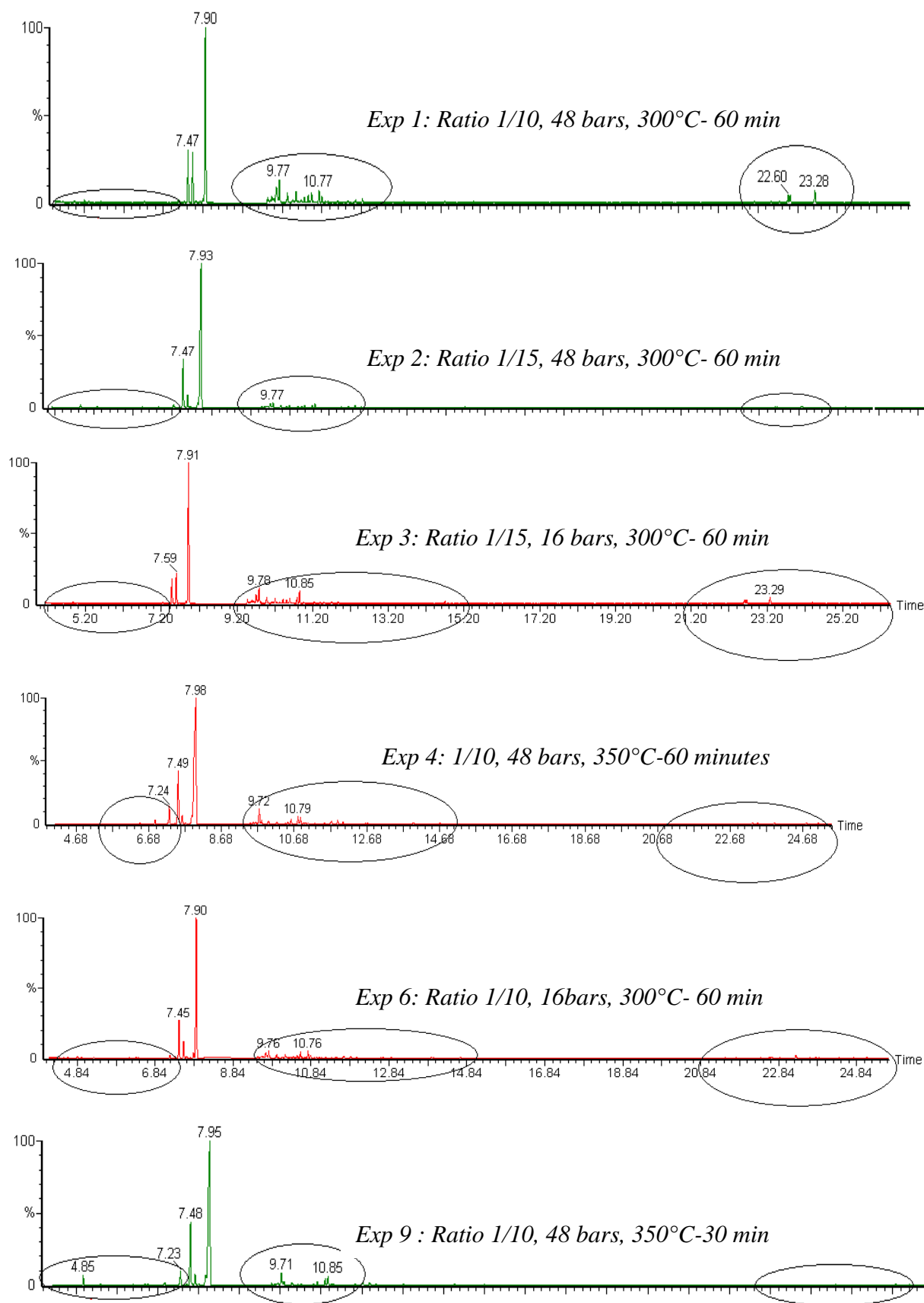


Figure IV. 10. a.-Composants chimiques majoritaires de l'huile d'hydroliquefaction des expériences 1,2,3,4,6 et 9 du plan d'expériences

Les composants majoritaires dont les pics se distinguent bien de la ligne de base du chromatogramme sont l'indane (C_9H_{10}) ayant un temps de rétention de 7,23 min, le butyl benzène ($C_{10}H_{14}$) avec un temps de rétention de 7,47 min et le 4-ethyl styrène ($C_{10}H_{12}$) dont les temps de rétention 7,90 min. Ce sont des composants aromatiques dérivés du benzène et du naphthalène. De plus, l'huile d'hydroliquéfaction ne contient que des traces des composés hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH).

Lorsque l'on fait un zoom sur la zone avant les composants majoritaires, on arrive à mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur la concentrations des composants chimiques de l'huile d'hydroliquéfaction (Figure IV.10.b et c). On a noté très peu de différence en ce qui concerne la zone après les composés majoritaire.

- **Influence du ratio charbon/tétraline et de la pression d'hydrogène**

En comparant la composition chimiques des huiles obtenues à partir des expériences 1 et 2 puis 3 et 6, on peut étudier l'influence du ratio charbon/tétraline. Les chromatogrammes sont reportés sur la Figure IV.10.b.

Quelle que soit la pression d'hydrogène, on observe que la baisse du ratio charbon/tétraline favorise la production de l'ethyl benzene (4,82 min). On note aussi l'augmentation de la concentration de l'indane (7,23 min), de l'ethylmethyl toluène (6,84 min), de l'o-xylène (5,28 min) et du 2-ethyltoluène (6,43 min). Parallèlement, ces hydrocarbures aromatiques augmentent avec la pression d'hydrogène d'injection notamment pour un ratio charbon/tétraline de 1/15.

Ainsi, la présence des hydrocarbures aromatiques dans l'huile d'hydroliquéfaction est davantage liée à la quantité de tétraline dans le milieu réactionnel qu'à la pression d'hydrogène injectée.

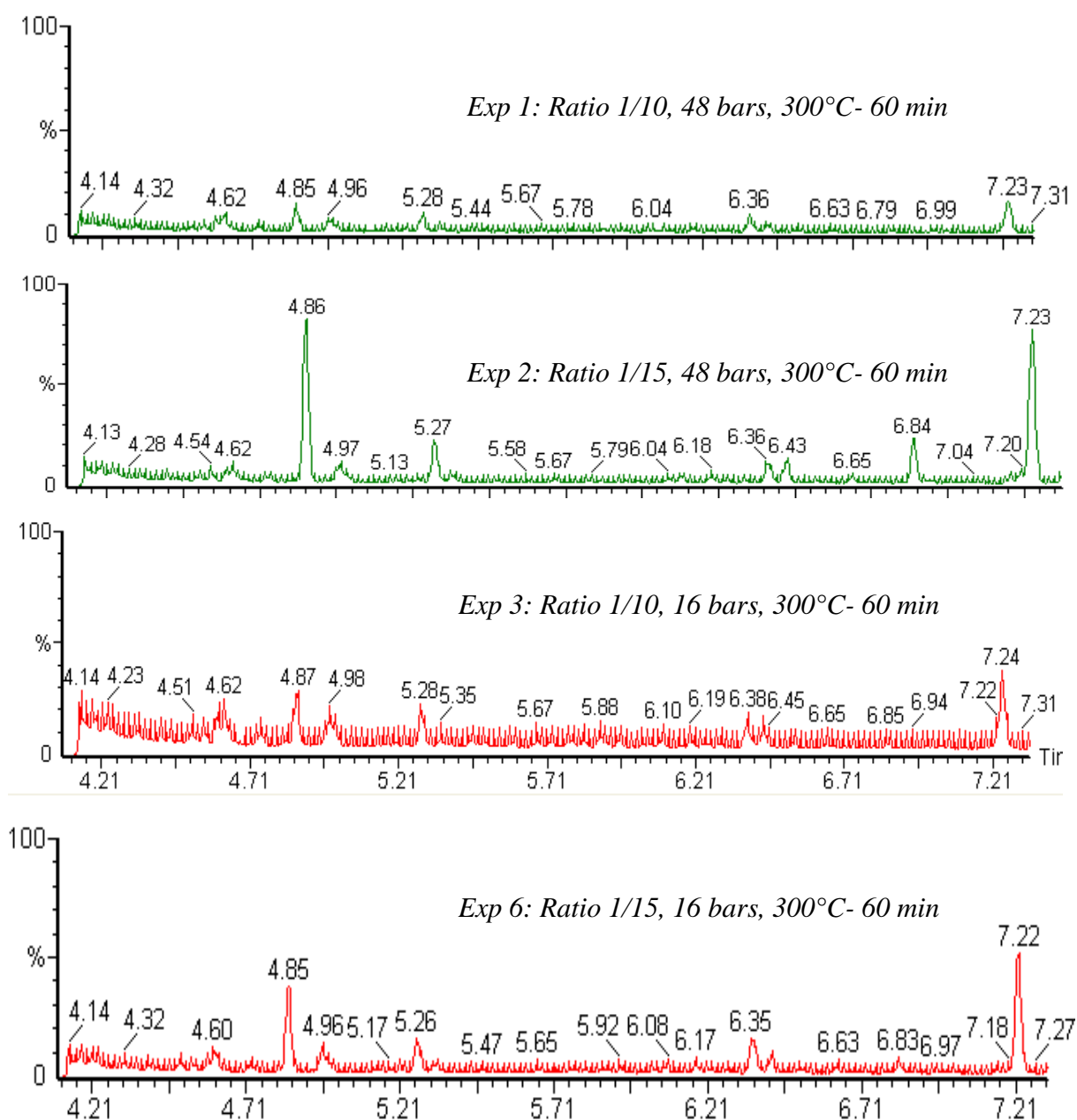


Figure IV.10.b. Influence du ratio charbon/tétraline et de la pression d'hydrogène sur la composition chimique des huiles obtenues des expériences 1, 2,3 et 6 du plan d'expériences.

- **Influence de la température finale et du temps de séjour**

L'influence de la température finale et du temps de séjour sur la composition chimique des huiles a été observée entre les expériences 1, 4 et 9. Les résultats sont reportés sur la Figure IV.10.c. Lorsque l'on augmente la température de 300°C à 350°C, on remarque que la

ligne de base du chromatogramme est nette. Seuls les pics de l'indane (7,23 min), de l'éthylmethyl toluène (6,84 min) et du 2-éthyltoluène (6,43 min) se distinguent. Les composants chimiques les plus légers sont consommés avec l'augmentation de la température mais aussi du temps de séjour. En effet, on observe que l'éthyl benzène (4,82) et l'o-xylène (5,28) présents dans l'huile obtenue pour un temps de séjour de 30 minutes sont consommés au bout de 60 minutes.

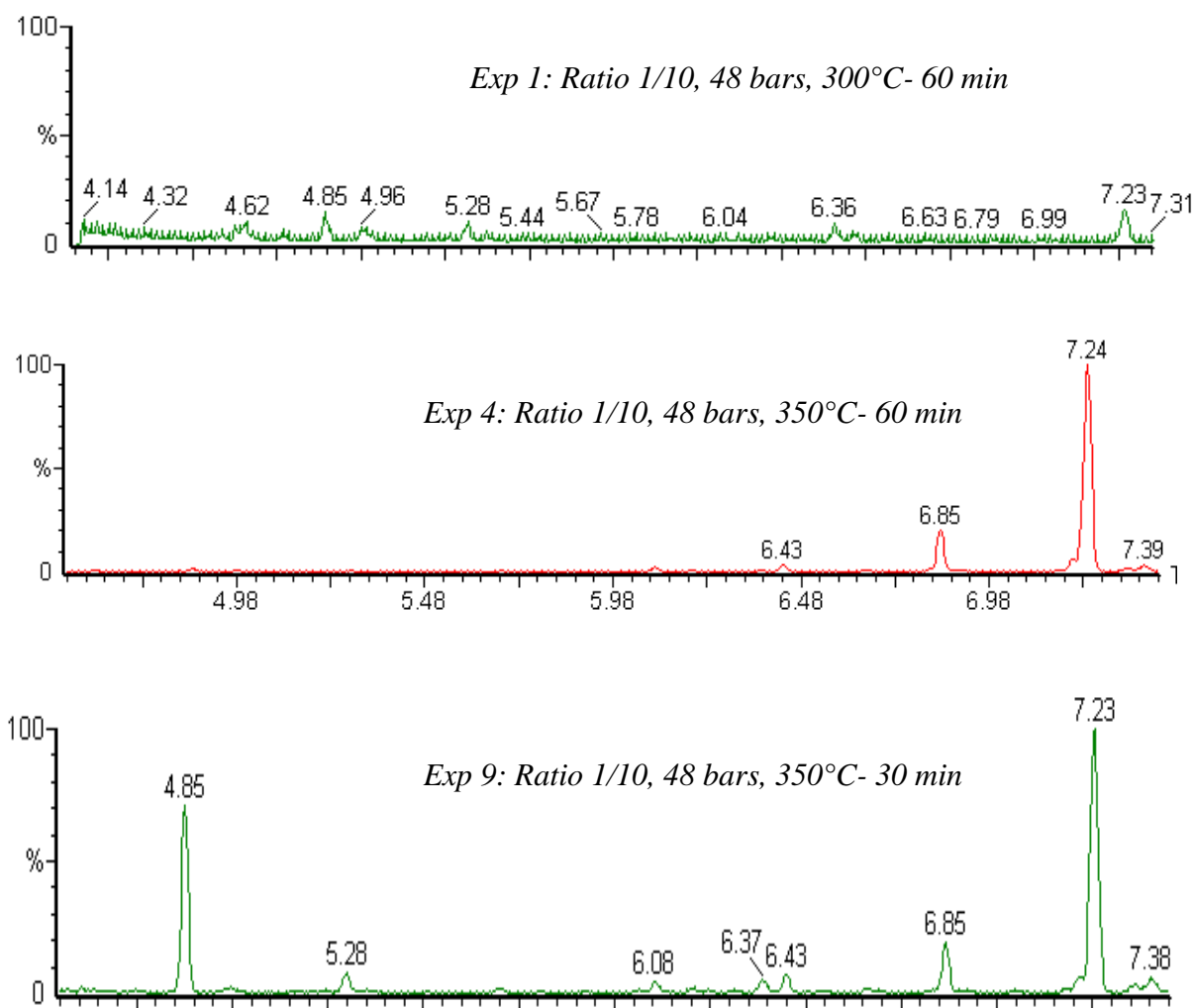


Figure IV.10.c. Influence de la température finale et du temps de séjour sur la composition chimiques des huiles issues des expériences 1,4 et 9

III.2.3.3. Analyse du chrome et du cuivre

L'analyse des métaux dans l'huile d'hydroliquéfaction a été effectuée par SAA (cf Chap II.III.2.4). Les résultats obtenus ont révélé que le cuivre, le chrome sont présents dans l'huile sous formes de traces avec des concentrations de l'ordre de 0,05 ppm pour le cuivre et

0,117 ppm pour le chrome. Le bore n'a pas pu être identifié par cette méthode d'analyse. Il se pourrait que les métaux soient trop dilués dans la tétraline.

II.3. Protocole expérimental de production de la bio-huile

Toutes les observations et les analyses effectuées au cours de l'optimisation des paramètres opératoires ont permis de mettre en place un protocole expérimental pour la production de la bio-huile aux conditions opératoires optimales d'hydroliquéfaction. Le protocole expérimental est donné sur la Figure IV.11.

Le charbon et la tétraline sont mélangés et placés dans le réacteur. Après fermeture du réacteur, un balayage à l'azote d'environ 5 minutes est effectué pour s'assurer que l'atmosphère dans le réacteur soit inerte. Par la suite, le réacteur est pressurisé par injection d'hydrogène jusqu'à 48 bars de pression initiale. Ainsi, le réacteur est chauffé jusqu'à atteindre 350°C de température interne. La vitesse de chauffe est d'environ 23°C/min. Le réacteur est maintenu à 350°C pendant 60 minutes. La pression finale dans le réacteur à 350°C est d'environ 88 bars. Par la suite, le réacteur est refroidi en abaissant sa gaine d'isolation et par la ventilation assurée par la hôte d'aspiration. Le temps de refroidissement est en moyenne de 12 heures.

Lorsque le réacteur est refroidi, la vanne des gaz est ouverte. Les gaz sont filtrés et barbotés pour capter les métaux. Par la suite, ils sont prélevés dans une seringue et analysés. Cette méthode de prélèvement entraîne la présence de l'air dans l'échantillon analysé. Le reste de gaz est aspiré sous l'hôte.

Ainsi, le réacteur est ouvert et le mélange (bio-huile, tétraline, particules, coke) est récupéré et pesé. Le mélange est filtré sur du papier filtre afin d'enlever le coke qui est ensuite pesé et analysé. Les particules sont enlevées par centrifugation à une vitesse de 6000tr/min pendant 30 minutes. Ensuite, elles sont pesées et analysées. Par ailleurs, par distillation, on récupère d'une part la tétraline qui est réinjecté dans le processus et d'autre part le bio-huile. Ces deux produits sont pesés et analysés.

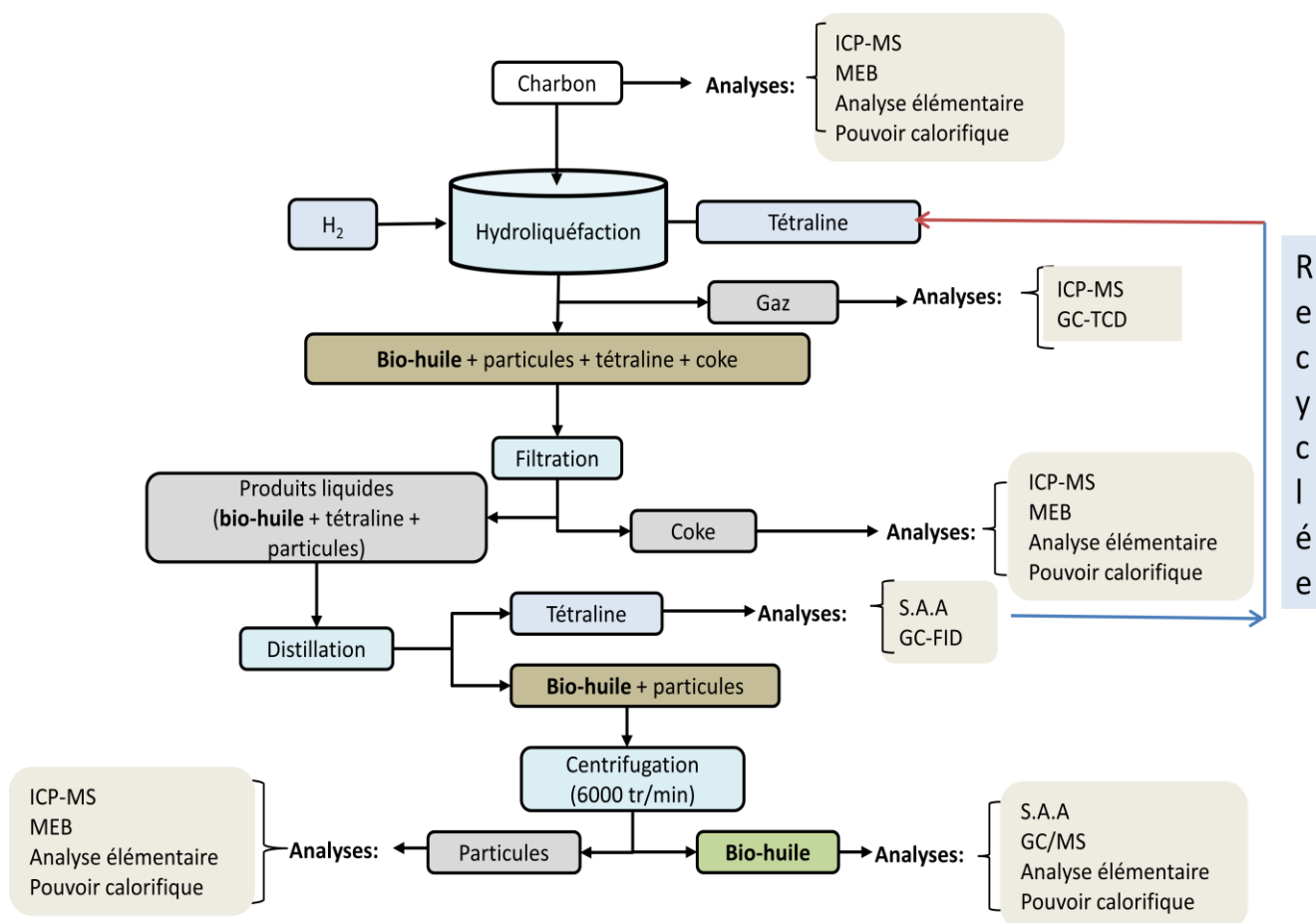


Figure IV. 11. Protocole expérimental adapté à la production de la bio-huile dans les conditions opératoires optimales

Les produits d'hydroliquéfaction sont les produits liquides, le gaz et le coke. L'huile récupérée après refroidissement du réacteur est filtrée afin d'enlever le coke puis pesée et centrifugée à une vitesse de 6000tr/min pendant 30 minutes. Les particules solides résultant de la centrifugation sont pesées. Par ailleurs, l'huile est distillée et l'on récupère d'une part la tétraline et d'autre part la bio-huile. Quant au gaz, il est calculé par différence.

Afin d'analyser les métaux éventuellement présents dans le gaz, ce dernier a été filtré puis barboté dans un mélange d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène. Les solutions de digestion du filtre et de barbotage ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique(S.A.A).

II.4. Mise en œuvre du protocole expérimental

II.4.1. Caractérisation

Le charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB a été analysé d'une part pour le caractériser et d'autre part pour connaître sa concentration en métaux. L'analyse des métaux a été effectuée par ICP-MS. Le Tableau IV.12 présente les résultats obtenus

Tableau IV. 12. Caractérisation chimique du charbon et analyse de sa concentration en métaux

	Composition élémentaire (%)					Taux de cendres (%)	PCI (MJ/kg)	Concentration des métaux (mg/g)		
	C	H	N	S	O			Cu	Cr	B
Charbon Bt-CCB	72,06	3,42	-	-	20,34	4,18	21,60	19,09	9,23	10,58

L'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse a été effectuée aux conditions optimales suivantes déterminées précédemment :

- Ratio charbon/tétraline : 1/10
- Pression d'injection d'hydrogène: 48 bars
- Température: 350°C
- Temps de séjour : 60 min

II.4.2. Rendements des produits

Le rendement des différents produits sont donnés dans le Tableau IV.13

Tableau IV. 13. Rendement massiques des produits d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB

Produits de l'hydroliquéfaction	Produits liquides		Coke	Gaz*	Taux de conversion (%)
	Bio-huile	Particules solides			
Rendement (%)	69,73	9,30	17,97	3	82,03

*Par différence

Le taux de conversion du charbon est très proche de celui obtenu au cours de l'optimisation du procédé (81,75%), les résultats sont reproductibles. Cependant on note quelques légères différences en ce qui concerne les rendements des produits. En effet, le rendement en gaz et celui de l'huile ont légèrement augmenté. Ceci peut être simplement lié à l'inhomogénéité de la distribution des métaux dans le charbon. De plus, la multitude de réactions qui se déroulent dans le réacteur par des chemins réactionnels différents doit être prise en compte. L'analyse des produits permettra d'étayer ces observations.

Par ailleurs, les tests de pureté effectués sur la tétraline recyclée par GC-FID indiquent qu'elle est pure. La Figure IV.12, présente la tétraline vierge et recyclée. On observe en effet que la tétraline recyclée est assez claire. La légère différence observée au niveau des couleurs peut être liée à la température de réaction.

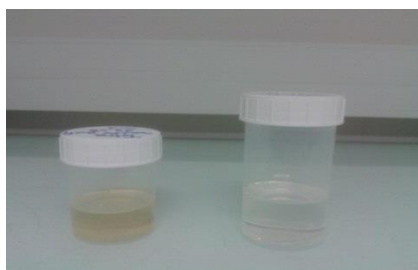


Figure IV. 12. Tétraline recyclée à gauche et tétraline vierge à droite

II.4.3. Analyse des produits

II.4.3.1. Les produits gazeux

En ce qui concerne les produits gazeux leur composition chimique, leur pouvoir calorifique et leur concentration en métaux ont été déterminées.

- **Composition chimique**

La composition chimique du gaz d'hydroliquéfaction est donnée dans la Figure IV.13. On note que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène sont toujours les gaz majoritaires en raison de la procédure expérimentale. Par ailleurs, les produits de réaction sont le CH_4 , le C_2H_6 et le CO_2 . Le CO quant à lui a été consommé au cours du procédé. La composition de ces gaz est identique à celle obtenue au cours de l'optimisation du procédé en termes d'espèces gazeuses. Mais on observe une légère différence en termes de concentration. Le pouvoir calorifique du gaz est de $21,79\text{MJ/Nm}^3$.

Si l'échantillon de charbon utilisé dans le cas présent est moins recouvert de métaux que celui utilisé au cours de l'optimisation du procédé, les espèces gazeuses auront tendance à mieux s'échapper. La distribution inhomogène des métaux dans le charbon peut être l'explication.

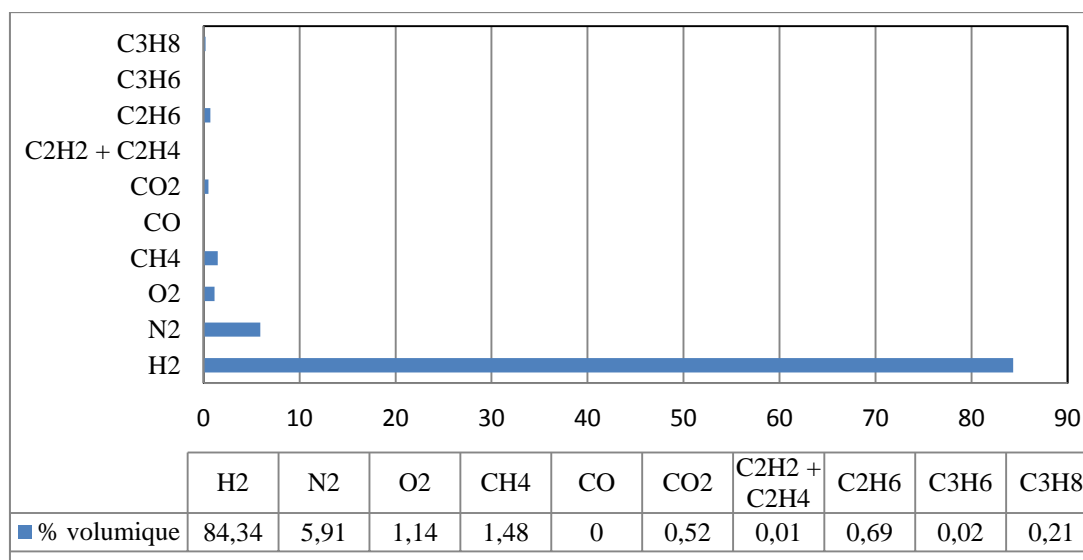


Figure IV. 13. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB aux conditions optimales

- **Analyse des métaux**

Dans le gaz, seul le chrome a été détecté à hauteur de 3mg/g ce qui représente un taux de rétention d'environ 1%. Il se pourrait que le chrome qui a une capacité plus élevée de former des complexes avec la matière organique, soit entraîné au cours des réactions de formation des espèces gazeuses.

II.4.3.2. Les produits solides

Dans les produits solides, on compte le coke et les particules solides. L'analyse élémentaire, la mesure du pouvoir calorifique ainsi que l'analyse des métaux par ICP-MS ont été effectués sur le coke. De plus, la structure du charbon et celle du coke ont été comparées par analyse MEB.

- **Caractérisation chimique**

Tableau IV. 14. Analyse élémentaire des produits solides d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB

Produits	Composition élémentaire (%)				PCI (MJ/kg)
	C	H	N	S	
Coke	54,98	2,93	0,31	2,38	15,23
Particules solides	77,33	5,86	-	-	30,88

Les résultats de l'analyse montrent que le soufre est concentré dans le coke. De plus, la composition des particules est totalement différente de celle du coke à cause de leur teneur en cendres. Ceci laisse à penser que les particules solides en suspension dans l'huile sont des molécules lourdes de goudrons ou des matières organiques insolubles dans la tétraline.

- **Analyse des métaux**

L'analyse des métaux dans le coke et les particules a été effectuée par ICP-MS. Les concentrations obtenues sont données dans le Tableau IV.15

Tableau IV. 15. Concentration des métaux dans les produits solides d'hydroliquéfaction

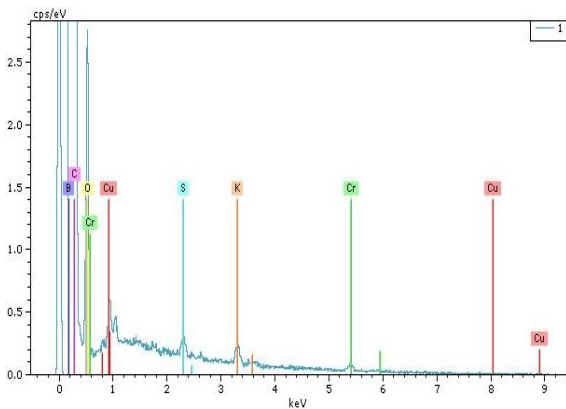
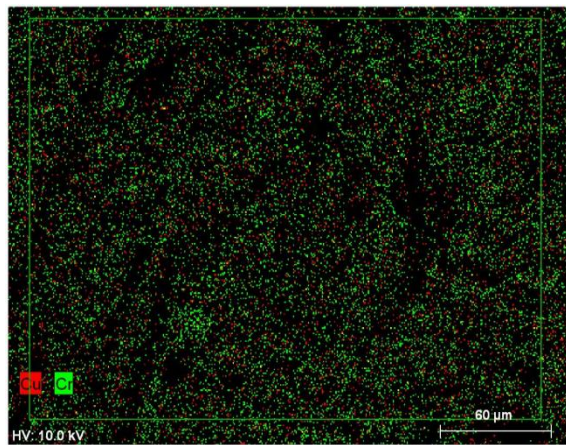
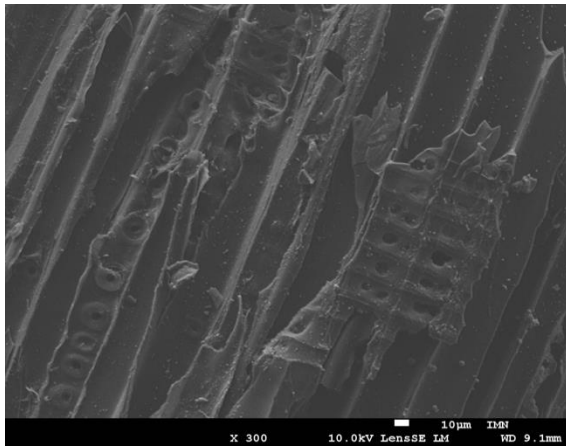
Métaux	Charbon Concentration (mg/g)	Coke		Particules	
		Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)
Cuivre	19,24	56,48	52,75	0,37	0,18
Chrome	9,23	28,21	54,92	0,05	0,05
Bore	10,66	19,70	33,20	0,20	0,17

Le coke contient plus de 50% de cuivre et de chrome initialement présents dans le charbon et plus de 30% de bore. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus aux cours de l'optimisation du procédé (55,91% Cu ; 56,43% Cr ; 30,26% B). Les particules solides quant à elles ne contiennent que très peu de métaux. Ces valeurs sont tout à fait raisonnables tenant compte de la teneur en cendres déterminées précédemment.

- **Analyse MEB**

La surface du charbon et du coke a été analysée et comparée. La Figure IV.14 montre des différences de structure entre les deux matériaux dans la distribution du cuivre et du chrome en surface ainsi que dans leur analyse élémentaire.

a) Charbon du Bt-CCB



b) Coke du charbon du Bt-CCB

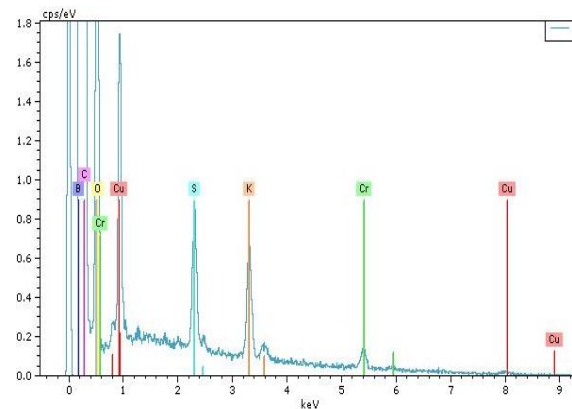
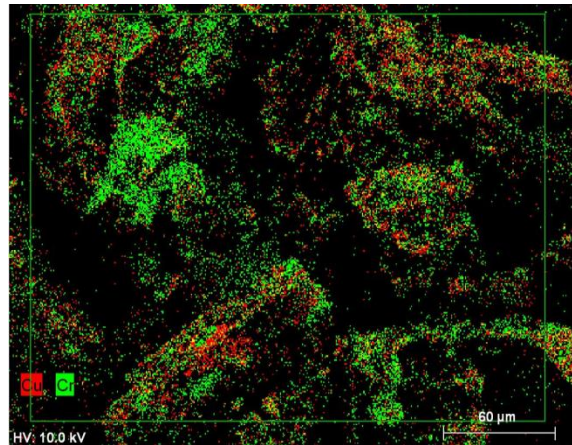
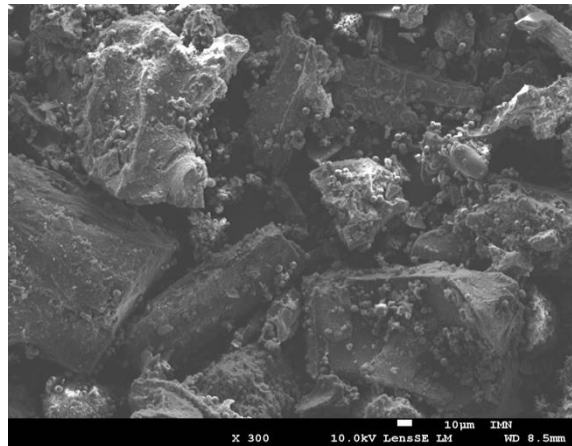


Figure IV. 14. Analyse de la structure des métaux dans le charbon et le coke par microscopie électronique a balayage

On constate que le charbon et le coke ont des structures différentes. Pour un même grandissement (x300), on observe des bouts de fragments plus ou moins large dans la structure du coke. Ainsi, au cours de l'hydroliquéfaction, la structure du charbon a été attaquée et rompue.

Lorsqu'on regarde la distribution des métaux, on remarque que dans le charbon, les métaux sont sous forme de particules fines dispersées uniformément (comme dans le bois d'origine) tandis que dans le coke, ils forment des dépôts granulaires plus ou moins étendus à la surface

A certains endroits les agrégats de chrome sont plus distingués que ceux du cuivre. Ce qui est lié au taux de rétention de chrome dans le coke mais aussi aux traces identifiées dans le gaz. Par ailleurs lorsqu'on compare les images observées sur le charbon à celles du bois et de leurs cokes, on s'aperçoit que l'attaque du bois a été plus intense que celle du charbon au cours du procédé. Cette observation confirme une fois de plus, que l'hydroliquéfaction se fait sur la surface de contact entre le matériau et le solvant. Ainsi les métaux présents en surface des matériaux se retrouvent dans l'huile d'hydroliquéfaction selon que l'attaque de la surface est plus ou moins intense.

En ce qui concerne l'analyse des éléments, on distingue la même composition dans le charbon et le coke mais à de concentration différentes. Les éléments observés sont principalement le cuivre, le chrome, le soufre, le potassium. On note cependant que le soufre a une concentration de 0,2 cps/ μ A et de 0,8 cps/ μ A respectivement dans le charbon et le coke. La quantité très faible du soufre dans le charbon explique qu'il n'a pas été détecté lors de sa caractérisation par analyse élémentaire. Ainsi le soufre se concentre dans les produits solides lors des processus thermochimiques.

II.4.3.3. Les produits liquides

L'huile d'hydroliquéfaction a été analysée après centrifugation pour le séparer des particules, puis après distillation pour obtenir de la bio-huile. Leur caractérisation chimique a été comparée à celle du diesel. De plus, l'analyse des métaux a été effectuée sur la bio-huile.

- **Caractérisation chimique**

Le Tableau IV.16 présente la composition élémentaire de la bio-huile, du bio-diesel et celle du diesel. On remarque que la bio-huile et le diesel ont une teneur en carbone assez proche l'une de l'autre. De plus, la bio-huile a une teneur en oxygène qui se rapproche davantage de celle du diesel que du bio-diesel. Néanmoins, son PCI diminue d'environ 6 points par rapport au diesel. En effet, l'augmentation du pourcentage d'oxygène entraîne une diminution du PCI.

Tableau IV. 16. Caractérisation chimique des produits liquides d'hydroliquéfaction

Carburants	Composition élémentaire (%)					PCI (MJ/Kg)
	C	H	N	S	O*	
Bio-huile	87,43	6,19	0,45	-	5,93	37,91
Bio-diesel	76,70	12,70	-	-	10,6	37,17
Diesel	86	13,3	0,2	0,3	0,2	43,12

*Par différence

D'autre part, on note que la bio-huile ne contient pas du soufre tout comme le bio-diesel. Ces résultats sont tout à fait encourageants.

Analyse des métaux

La bio-huile a été analysée par spectrométrie d'absorption atomique afin de déterminer sa concentration en métaux. Le bore n'a pas été analysé par cette méthode. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau IV.17

Tableau IV. 17. Concentration des métaux dans la bio-huile

Métaux	Charbon	Bio-huile	
	Concentration (mg/g)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)
Cuivre	22,30	13,66	42,71
Chrome	11,04	5,57	35,18

Dans la bio-huile, on note plus de 35% de cuivre et de chrome initialement présents dans le charbon de bois traité. Ces résultats suggèrent que des méthodes d'extraction des métaux doivent être envisagées pour l'utilisation de la bio-huile.

Par ailleurs, la bio-huile produite avec le charbon est moins chargée en métaux que celle directement produite avec le bois traité. Ceci rendra l'extraction des métaux moins coûteuse dans la bio-huile du charbon de bois traité que dans celui du bois traité.

II.4.4. Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie sur la production de bio-huile à partir du charbon a été effectué en tenant compte du procédé de pyrolyse. L'énergie consommée et produite dans le cas de

chaque procédé a été synthétisée dans le Tableau IV.18. Le pouvoir calorifique inférieur ainsi que les masses des produits obtenus a permis d'établir le bilan du procédé.

Tableau IV. 18. Bilan d'énergie sur le procédé d'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse bois traité aux sels de CCB

	Energie consommée (MJ)	Energie produite (MJ)
Energie électrique hydroliquéfaction	16	
Gaz	0,43	0,30
Bio-huile	-	12,03
Coke	-	1,24
Particules	-	1,30
Energie électrique pyrolyse	1,28	-
Gaz	-	1,72
Huile de pyrolyse	-	4,73
Bilan	17,71	21,32
	+3,61	

On remarque que l'énergie consommée est essentiellement l'énergie électrique d'hydroliquéfaction. En effet, les conditions expérimentales d'hydroliquéfaction sont plus sévères que celles de pyrolyse. De plus, la pression d'hydrogène injectée dans le réacteur correspondant à un volume de $0,04\text{Nm}^3$ est considérée. L'énergie produite quant à elle correspond principalement à l'énergie de la bio-huile. Néanmoins, l'énergie des goudrons de pyrolyse n'est pas négligeable.

Le bois traité étant un déchet et le charbon étant produit et consommé, leur énergie n'est pas prise en compte. On obtient ainsi, un bilan positif avec un gain d'énergie de 3,61MJ. Ce résultat est tout à fait appréciable.

II.4.5. Bilan des métaux

Le bilan des métaux est un moyen d'évaluer le procédé d'hydroliquéfaction du charbon du point de vue environnemental. Le bilan de la répartition du cuivre, du chrome et du bore dans les produits d'hydroliquéfaction du charbon a été schématisé sur le Figure IV.15. Les taux de rétention de chaque métal dans la phase liquide, solide et gazeuse sont présentés par rapport à la quantité initiale dans le charbon. Le taux de rétention est donné en pourcentage et prend en compte le rendement de chaque produit.

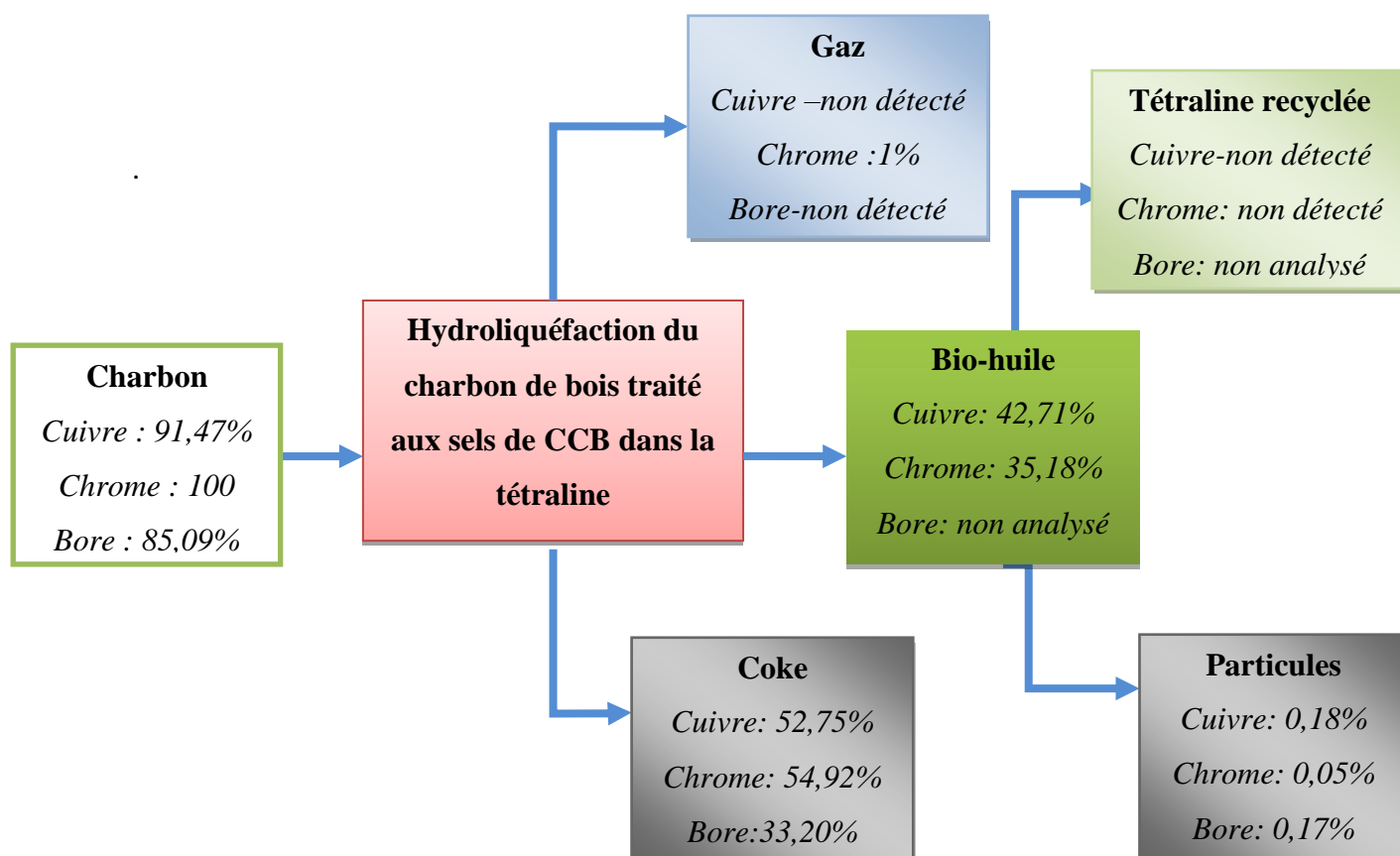


Figure IV. 15. Bilan des métaux sur les produits d'hydroliquéfaction du charbon

La bio-huile et le coke contiennent des métaux mais la bio-huile présente le taux de rétention les moins élevés de l'ordre de 43% pour le cuivre, 35% pour le chrome et on envisage environ 50% pour le bore. En ce qui concerne le gaz, seul le chrome a été détecté pour un taux de rétention d'environ 1%.

D'une manière générale, on note une différence de 9% de chrome. Ces différences peuvent être liées à diverses erreurs :

- Distribution inhomogène des métaux sur le coke induisant une erreur dans l'échantillonnage
- Erreur sur les instruments de mesure
- Chaque étape de préparation des échantillons engendre des erreurs (échantillonnage, minéralisation, analyse)
- Quantité utilisée pour l'analyse très faible (0,1g)
- L'opérateur ne refait jamais la même mesure exactement dans les mêmes conditions

On en conclut que, les métaux liés à la matrice organique se répartissent dans tous les produits d'hydroliquéfaction contrairement à la pyrolyse où, les métaux sont concentrés dans le charbon.

II.5. Synthèse

L'étude paramétrique effectuée par la méthode des plans d'expériences a permis de comprendre le mécanisme réactionnel du procédé d'hydroliquéfaction et de mettre en évidence l'influence des différents paramètres étudiés dans le domaine d'étude spécifié.

Pour un rendement optimal en produits liquides, les conditions opératoires observées sont :

- le ratio charbon/tétraline : 1/10
- la pression d'hydrogène : 48 bars
- la température finale : 350°C
- le temps de séjour : 60 min

La mise en œuvre du protocole expérimental réalisé aux conditions opératoires optimales déterminées a donné un rendement en bio-huile d'environ 70% ayant un PCI de 37MJ/kg. Cette bio-huile contient environ 43% de cuivre, 35% de chrome et un taux de rétention de bore pressenti de l'ordre de 50% par rapport à la quantité de métaux du charbon. D'autre part, le bilan d'énergie sur le procédé (pyrolyse + hydroliquéfaction) est positif avec un gain d'environ 3,6 MJ

Afin d'améliorer ce gain d'énergie, l'utilisation des catalyseurs a été envisagée. Ces catalyseurs ont pour objectif de d'améliorer les conditions opératoires et le pouvoir calorifique de la bio-huile. Ainsi, l'hydroliquéfaction catalytique du charbon a été étudiée.

III. Hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB

L'hydroliquéfaction du charbon est très sensible aux paramètres opératoires que sont le temps de séjour, le ratio charbon/tétraline, la pression d'hydrogène ainsi que la température. Cependant, les catalyseurs ajoutés ou la matière minérale présente dans le charbon influencent aussi le procédé et la qualité de l'huile [76].

Ainsi dans un premier temps, l'influence de la matière minérale (sels de CCB) sera évaluée sur le rendement et la composition des produits d'hydroliquéfaction. Les résultats seront systématiquement comparés à ceux de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traités obtenu durant l'optimisation des paramètres (cf II.2).

Par la suite, une étude paramétrique sera menée pour déterminer les conditions opératoires optimales pour la production de la bio-huile en présence de catalyseurs. Les paramètres étudiés sont le temps de séjour et la nature du catalyseur. De plus, la bio-huile sera produite aux conditions optimales déterminées en suivant le protocole expérimental élaboré précédemment. Le bilan d'énergie et le bilan des métaux sur le procédé seront discutés.

III.1. Etude paramétrique

III.1.1. L'influence catalytique de la matière minérale du charbon

Afin d'étudier l'influence des sels de CCB sur l'hydroliquéfaction du charbon, des expériences sur le charbon de *Bnt* ont été menées. Pour cela, l'hydroliquéfaction du charbon du *Bnt* a été effectuée pour un ratio de 1/10, une pression d'hydrogène de 48 bars et une température finale de 350°C pendant 60 minutes.

Par la suite, les résultats obtenus ont été comparés à ceux de l'hydroliquéfaction du charbon du *Bt-CCB* effectuée dans les mêmes conditions opératoires.

III.1.1.1. Rendement des produits

Les rendements massiques du coke, de l'huile et du gaz de l'hydroliquéfaction du charbon du *Bnt* et du *Bt-CCB* sont donnés dans le Tableau IV.19.

On constate que le taux de conversion du charbon de *Bnt* est inférieur à celui du charbon de *Bt-CCB* avec une différence de l'ordre de 8%

Tableau IV. 19. Rendements massiques des produits d'hydroliquéfaction des charbons de bois non traité et traité aux sels de CCB

Charbon	Rendement des produits d'hydroliquéfaction (%)			Taux de conversion du charbon (%)
	Coke	Huile	Gaz	
<i>Bnt</i>	26,07	68,93	5	73,93
<i>Bt-CCB</i>	18,25	80,75	1	81,75

. Ainsi la présence des sels de CCB améliore le taux de conversion du charbon de bois en huile. Ces résultats sont en accord avec l'étude menée par Moffat et al. [77] sur l'action catalytique de la matière minérale du charbon.

III.1.1.2. Produits Gazeux

Le gaz analysé à la sortie du réacteur contient : l'hydrogène (injecté et produit), l'oxygène et l'azote ainsi que les gaz majoritaires produits qui sont le CH₄, le CO₂ et le C₂H₆. Les pourcentages volumiques de ces gaz majoritaires sont donnés dans la Figure IV.16.

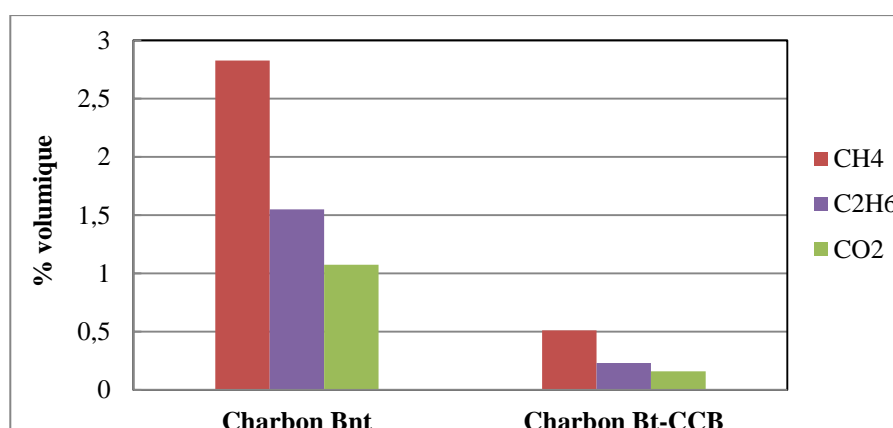


Figure IV. 16. Gaz majoritaires produits de l'hydroliquéfaction du charbon des bois non traité et traité aux sels de CCB

- **Composition chimique**

On observe que le pourcentage volumique des gaz diminue avec la présence des sels de CCB. Cette différence peut être due aux composés organométalliques formés entre la structure du charbon et les sels de CCB en surface et en profondeur. Il se pourrait que ces composés organométalliques empêchent les matières volatiles de s'échapper. Ce qui peut donner lieu à des réactions avec la surface carbonée du charbon. D'où la diminution de la fraction gazeuse et l'augmentation du taux de conversion.

Par ailleurs, on note la même tendance est la même en ce qui concerne la formation du CH_4 , du CO_2 et du C_2H_6 dans les gaz produits de l'hydroliquéfaction du charbon du *Bnt* ou du *Bt-CCB*. En effet dans les deux cas d'hydroliquéfaction, le pourcentage volumique de produits hydrocarbonés est nettement supérieur à celui du CO_2 . Ceci indique que les sels de CCB influencent davantage les réactions qui se déroulent au cours du processus.

D'une manière générale, les sels de CCB changent le mécanisme de formation des matières volatiles et des gaz.

- **Pouvoir calorifique**

Le pouvoir calorifique des gaz provenant du charbon de *Bnt* et de *Bt-CCB* sont respectivement de 34,69 MJ/kg et de 21,76 MJ/kg. La différence entre les valeurs s'explique nettement par la présence des espèces hydrocarbonées dans le cas du charbon de *Bnt*.

III.1.1.3. Produits solides

Les cokes récupérés ont été analysés pour déterminer leur composition élémentaire et évaluer l'intensité de la dégradation thermique du charbon. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.20

Tableau IV. 20. Caractérisation chimique du coke d'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois non traité et du bois traité

Charbon	Composition élémentaire (%)			
	C	H	N	S
<i>Bnt</i>	90,24	6,63	-	-
<i>Bt-CCB</i>	75,05	4,68	-	-

L'analyse élémentaire montre une différence d'environ 15% entre le pourcentage de carbone entre les deux coques. Cette différence peut être attribuée à la masse des espèces inorganiques qui diminue la teneur en carbone et en hydrogène.

III.1.1.4. Produits liquides

Les résultats de l'analyse élémentaire produits liquides sont donnés dans le Tableau IV.21.

Tableau IV. 21. Caractérisation de l'huile issue de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité et non traité

Charbon	Analyse élémentaire des produits liquides (%)					Inorganiques (%)
	C	H	N	S	O*	
<i>Bnt</i>	57,50	4,87	-	-	37,63	-
<i>Bt-CCB</i>	62,75	6,03	-	-	6,87	24,35

*Par différence

Les résultats montrent que l'huile du charbon du *Bt-CCB* est de meilleure qualité que celle du *Bnt*. Ainsi les sels de CCB améliorent les caractéristiques des produits liquides d'hydroliquéfaction.

III.1.2. Nature du catalyseur

On s'intéresse à l'action des catalyseurs sous formes d'oxyde (Al_2O_3 et MgO) et de carbonates (Na_2CO_3 et CaCO_3) sur l'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB*. Leur action sera identifiée sur les différents produits d'hydroliquéfaction en termes de rendement, de répartition des sels de CCB et de la qualité de l'huile.

Dans chaque expérience, la quantité de catalyseur utiliséequivaut à a un ratio du charbon de *Bt-CCB*/catalyseur de 1/5. Ce ratio est régulièrement utilisé dans la littérature [74, 75, 76]. Le catalyseur forme un mélange homogène avec le charbon. Les conditions opératoires sont donc le ratio charbon/tétraline (1/10), la pression d'injection d'hydrogène (48 bars), la température finale (350°C) et le temps de séjour (30 min). En effet, le catalyseur a pour rôle de réduire le temps de réaction. C'est ainsi que le temps de réaction de 30 minutes a été choisi de préférence par rapport à celui de 60 minutes.

Les résultats obtenus avec les catalyseurs seront systématiquement comparés à ceux de l'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* sans catalyseurs obtenus dans les mêmes conditions et aux conditions optimales déterminées précédemment (1/10, 48bars, 350°C, 60min) au cours de l'étude paramétrique.

III.1.2.1. Rendements des produits

Le rendement massique des produits d'hydroliquéfaction récupérés a été calculé en tenant compte de la quantité de catalyseur ajoutée (cf Chap II). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.22.

On constate que dans les mêmes conditions opératoires, tous les catalyseurs augmentent le rendement en produits liquides. Cependant, on note une légère diminution lorsqu'il est comparé à la valeur cible c'est-à-dire le rendement optimal à 60 minutes. L'alumine est celui qui donne un rendement en huile le plus proche de la valeur cible.

Tableau IV. 22. Rendements massiques des produits d'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* avec catalyseurs (conditions expérimentale:1/10-48bars-350°C-30 minutes)

Charbon <i>Bt-CCB</i>		Rendements massiques des produits (%)			Taux de conversion (%)
		Coke	Produits liquides	Gaz	
Sans catalyseurs	60 min	18,25	80,75	1	81,75
	30 min	32,57	61,43	6	67,43
Al ₂ O ₃		18,18	77,82	4	81,82
MgO		30,13	66,87	3	69,87
Na ₂ CO ₃		26,15	66,85	7	73,85
CaCO ₃		30,38	66,62	3	69,42

Par ailleurs, le carbonate de sodium est le catalyseur qui produit le plus de gaz. Son rendement en gaz est comparable à celui de l'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* sans catalyseur obtenu en 30 minutes de réaction. On peut aussi noter que le carbonate de calcium et l'oxyde de magnésium ont des taux de conversion et des rendements en produits quasiment identiques.

III.1.2.2. Produits gazeux

L'évolution des gaz majoritaires produits de d'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* en présence et en l'absence de catalyseur est donnée dans la Figure IV.17.

- Composition chimique

Pour un temps de séjour de 30 min, on constate que tous les catalyseurs diminuent le volume de gaz sauf dans le cas du carbonate de sodium. Inversement lorsque les pourcentages volumiques sont comparés à la cible.

Comme vu précédemment, le carbonate de sodium est le catalyseur qui produit le plus de gaz avec un pourcentage volumique des espèces hydrocarbonées plus important. Ceci pourrait être dû à une catalyse basique avec la matrice carbonée. Ainsi, le flux de matières volatiles sortant s'accompagne d'une diminution du rendement en huile.

Par ailleurs, les pourcentages volumiques des gaz produits en présence du carbonate de calcium et de l'oxyde de magnésium sont quasiment identiques. Leur action identique sur la composition chimique des gaz peut être attribuée à leur nature commune d'éléments alcalino-terreux.

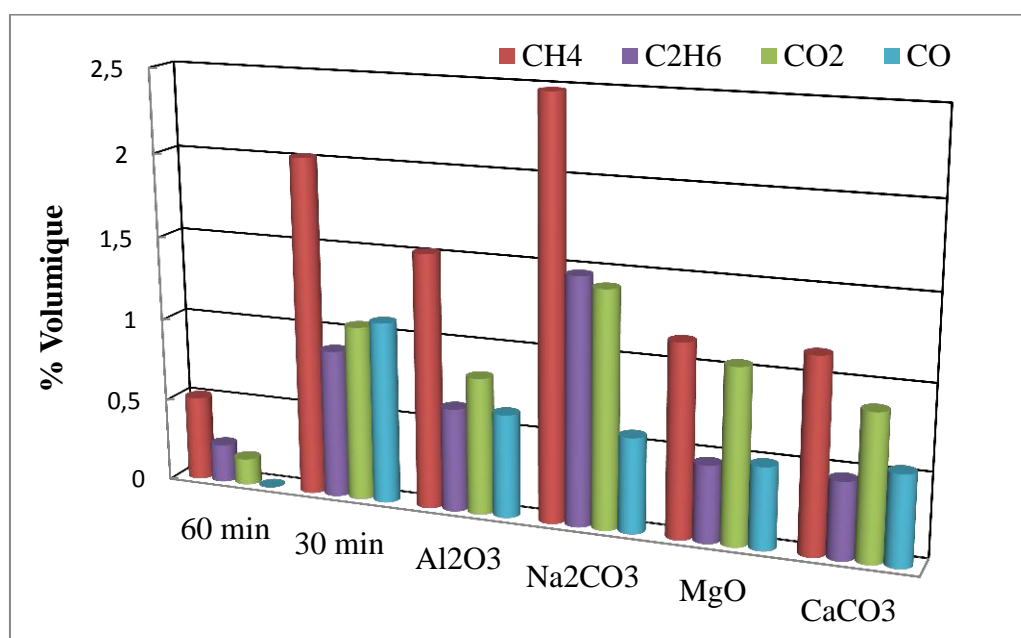


Figure IV. 17. Composition chimique des gaz majoritaires produits de l'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* avec et sans catalyseurs

Quant à l'alumine, sa présence dans le milieu réactionnel induit une légère diminution du CO₂ par rapport aux autres catalyseurs. Le rendement en coke obtenu avec l'alumine, laisse à penser que la présence de l'alumine favorise davantage les réactions d'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* par rapport aux autres catalyseurs.

On en conclut que, les catalyseurs favorisent les réactions de décarbonylation, de décarboxylation et de méthanation au détriment du rendement de l'huile. L'utilisation de l'alumine est un bon compromis pour améliorer le temps de réaction (la consommation énergétique) sans trop affecter pour autant le rendement de l'huile.

- **Pouvoir calorifique**

Le pouvoir calorifique des gaz est calculé en tenant compte de toutes les espèces gazeuses présentes dans le gaz d'hydroliquéfaction (l'hydrogène injecté et les produits de réaction). Le Tableau IV.23 présente les résultats obtenus.

Tableau IV. 23. Pouvoir calorifique inférieur des gaz du charbon de traité aux sels de CCB avec et sans catalyseurs

Gaz	Sans catalyseurs		Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃
	60 min	30 min				
PCI (MJ/Nm ³)	21,76	26,99	26,64	25,45	32,44	25,38

L'utilisation des catalyseurs génère la formation des gaz et en particulier les espèces hydrocarbonées. D'où les différences observées sur le PCI.

III.1.2.3. Produits solides

Le solide récupéré en fin de réaction forme un mélange homogène avec le catalyseur. L'analyse élémentaire de ce mélange a été effectuée. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.24.

- **Caractérisation**

La composition élémentaire des différents cokes est donnée dans le Tableau IV.24.

On remarque des différences non négligeables entre les teneurs en carbone du coke obtenu avec et sans catalyseurs. Ces différences sont certainement liées à la masse d'inorganiques

(sels de CCB + catalyseurs). En effet, le catalyseur forme un mélange homogène avec le coke, ce qui induit une diminution de la composition élémentaire en fonction de la masse totale (organique et inorganique).

Tableau IV. 24. Caractérisation chimique des cokes d'hydroliquéfaction du *Bt-CCB* obtenus avec catalyseurs

Catalyseurs		Composition élémentaire du coke (%)				Inorganiques (%)
		C	H	N	S	
Sans catalyseurs	60 min	60,96	3,62	-	1,75	10,50
	30 min	69,98	3,90		1,34	20,24
Al₂O₃		37,38	1,92	-	0,65	58,56
Na₂CO₃		34,45	2,63	-	-	39,44
CaCO₃		52,98	2,83	-	-	41,15
MgO		56,58	3,33	-	-	39,55

On observe aussi que le coke obtenu avec l'oxyde de magnésium et le carbonate de calcium ont une teneur en carbone du même ordre de grandeur. Ceci confirme que ces catalyseurs influencent de la même manière les réactions chimiques qui se déroulent au cours de l'hydroliquéfaction du bois

- **Analyse des métaux**

On s'est intéressé à l'influence des catalyseurs sur la concentration des métaux dans le coke. Dans un premier temps une analyse par FX a été effectuée afin d'avoir une tendance de la concentration en cuivre et en chrome dans le coke. Par la suite, le coke a été analysé par ICP-MS pour quantifier tous les métaux. A partir des résultats obtenus, le taux de rétention a été calculé sur la base de la quantité de métaux initialement présents dans le charbon (cf chap II.).

Les résultats sont donnés sur les Figures IV.18 en fonction du catalyseur utilisé. Pour un temps de séjour de 30 minutes, on observe que tous les catalyseurs diminuent le taux de rétention des métaux dans le coke. Cette observation confirme l'hypothèse que le taux de rétention des métaux dans le coke diminue avec l'augmentation du taux de conversion

($\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{MgO} > \text{CaCO}_3$). De cette manière, le coke obtenu avec l'alumine présente les taux de rétention les plus bas.

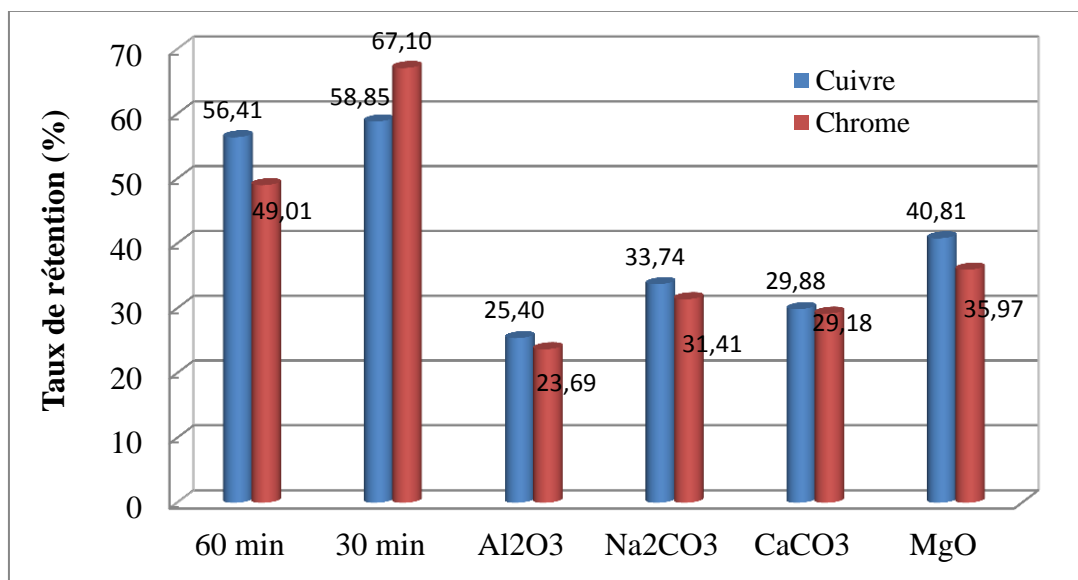


Figure IV. 18. a. Analyse FX. Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le coke d'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* avec et sans catalyseur

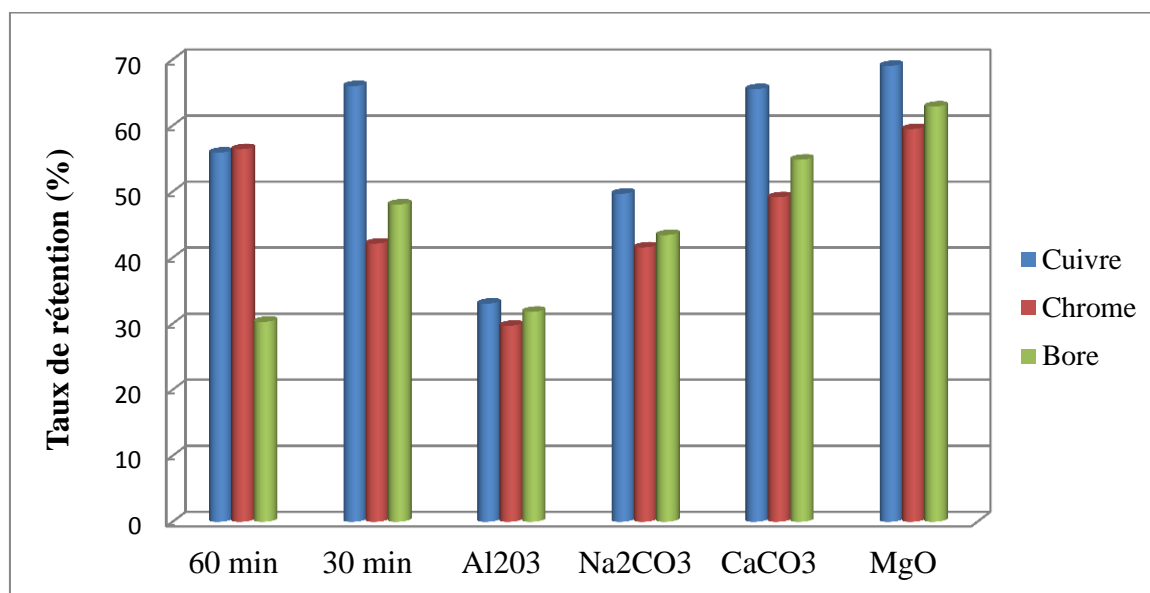


Figure IV.18.b. Analyse ICP-MS/Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le coke d'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* en présence de catalyseurs

On peut aussi constater que pour un temps de séjour de 30 minutes, le cuivre présente le taux de rétention le plus élevé. Ceci est certainement lié à sa concentration initiale dans le charbon qui est plus importante par rapport aux autres métaux. A l'inverse, le chrome et le bore sont les moins retenus dans le coke quel que soit le milieu réactionnel (avec ou sans catalyseurs).

De plus, en présence des catalyseurs, le taux de rétention du chrome et du bore dans le coke est inférieur à celui du cuivre. Cette différence peut être attribuée à la solubilité du carbonate de chrome et la volatilité des composés organo-bore. Ces résultats impliquent que la dégradation se fait à la surface de contact entre le charbon et le solvant.

Par ailleurs, on constate des différences entre l'analyse par FX et par ICP-MS qui sont dues au principe des méthodes qui sont différents. En effet, la FX est une analyse de surface tandis que l'analyse par ICP-MS nécessite la minéralisation totale de l'échantillon afin d'identifier précisément la quantité des métaux. Au vu, des résultats l'analyse par ICP-MS est la mieux adaptée à nos applications car l'imprégnation du bois se fait en surface et en profondeur.

III.1.2.4. Produits liquides

- **Caractérisation**

L'analyse élémentaire des différents produits liquides avec et sans catalyseurs est donnée dans le Tableau IV.25.

Tableau IV. 25. Caractérisation chimique des produits liquides d'hydroliquéfaction obtenue avec catalyseurs

Conditions expérimentales		Composition élémentaire des produits liquides (%)			
		C	H	N	S
Sans catalyseurs	60 min	62,75	6,03	-	-
	30 min	56,50	5,37	-	-
Al ₂ O ₃		59,83	5,82	-	-
Na ₂ CO ₃		52,61	4,86	-	-
CaCO ₃		53,91	5,19	-	-
MgO		51,14	4,93	-	-

Pour un temps de séjour de 30 minutes, on remarque l'alumine est le catalyseur qui donne des caractéristiques les plus proches de la cible. Les carbonates et l'oxyde de magnésium donnent des produits liquides de caractéristiques assez proches.

Ainsi l'alumine est un bon compromis quant au taux de rétention des métaux dans le coke, au rendement et à la qualité de l'huile. Néanmoins, on s'est intéressé à augmenter le temps de séjour à 60 minutes en présence du catalyseur en vue de convertir la totalité du charbon en huile. Dans la section suivante, le temps de séjour est optimisé avec l'utilisation de l'alumine.

- **Analyse des métaux**

L'analyse des métaux dans l'huile produite par hydro liquéfaction du charbon de *Bt-CCB* en présence de catalyseurs a été effectuée par S.A.A. La concentration de cuivre est de l'ordre de 0,7 mg/l tandis qu'elle est de l'ordre de 0,2 mg/l pour le chrome quel que soit le catalyseur utilisé. Ces concentrations sont très faibles, il se pourrait que les métaux soient trop dilués à cause du solvant.

III.1.3. Temps de séjour

Afin d'étudier l'influence du temps de séjour sur l'hydroliquéfaction catalytique du charbon de *Bt-CCB*, l'alumine (Al_2O_3) a été utilisé comme catalyseur a été ajouté au mélange (charbon *Bt-CCB*+tétraline) pour un ratio charbon/catalyseur de 1/5. Les temps de séjour de 30 minutes et de 60 minutes ont été testés pour les mêmes conditions opératoires (1/10-48 bars-350°C). Les résultats sont comparés à ceux obtenus au cours de l'étude paramétrique de l'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* à 30 minutes et 60 minutes de temps de séjour.

III.1.3.1. Rendement massique des produits

Le rendement massique des produits et le taux de conversion du charbon de *Bt-CCB* obtenus avec et sans catalyseur sont donnés respectivement dans le Tableau IV.26 et sur la Figure IV.19.

Tableau IV. 26. Rendement massique des produits d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité avec et sans Al_2O_3 (1/10-48 bars-350°C- 30 et 60 minutes)

Charbon	Rendements des produits (%)					
	30 minutes			60 minutes		
	Coke	Huile	Gaz	Coke	Huile	Gaz
<i>Bt-CCB</i>	32,57	61,43	6	18,25	80,75	1
<i>Bt-CCB+Al₂O₃</i>	18,18	77,82	4	19,35	75,65	5

On constate que le taux de conversion du charbon *Bt-CCB* augmente avec le temps de séjour. Cependant en présence de catalyseur, les différences observées sur le taux de conversion sont négligeables entre 30 minutes et 60 minutes de réaction.

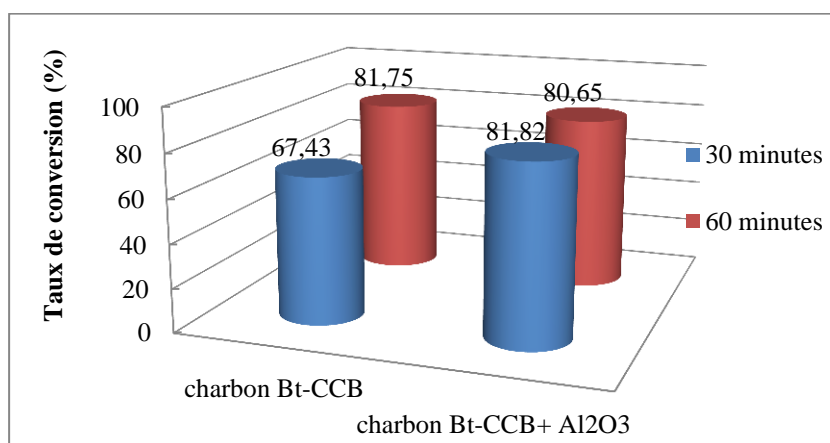


Figure IV. 19. Influence du temps de séjour sur le taux de conversion du charbon avec et sans alumine.

Le rendement de coke étant quasiment identique, on en conclut qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter le temps de séjour en présence de catalyseur. L'alumine joue effectivement son rôle de catalyseur car il permet un chemin réactionnel de conversion du charbon dont l'énergie d'activation est plus faible.

III.1.3.2. Produits gazeux

Les gaz d'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* contiennent majoritairement du CH_4 , du CO , du CO_2 et du C_2H_6 . Les pourcentages volumiques des gaz en fonction du temps de séjour sont donnés sur la Figure IV.20

- **Composition chimique**

On observe que le temps de séjour a une grande influence sur la composition chimique et le volume des gaz d'hydroliquéfaction. Dans le cas du charbon de *Bt-CCB*, l'augmentation du temps de séjour s'accompagne d'une chute considérable du volume de gaz avec la disparition du CO. Cependant en présence de Al_2O_3 , la composition chimique reste la même mais on note une légère augmentation des pourcentages volumiques des différentes espèces gazeuses entre 30 minutes et 60 minutes.

Ces observations indiquent que l'alumine catalyse les réactions de fractionnement de la matière carbonée et favorise sa conversion en huile. Il se pourrait que l'efficacité du catalyseur baisse légèrement durant 60 minutes de réaction.

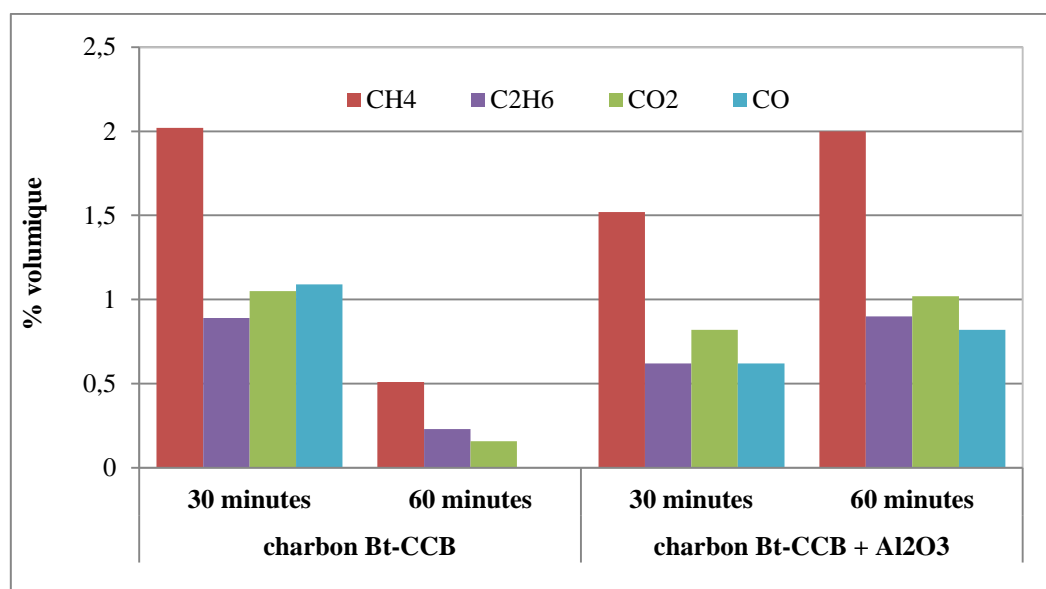


Figure IV. 20. Evolution du pourcentage volumique des espèces gazeuses d'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* avec et sans alumine en fonction du temps de séjour

- **Pouvoir calorifique**

Le pouvoir calorifique des gaz est donné ci-dessous. Les résultats obtenus sont en accord avec la composition des gaz.

Tableau IV. 27. Pouvoir calorifique des gaz issus de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB avec et sans alumine en fonction du temps de séjour

Charbon	PCI des gaz (MJ/Nm ³)	
	Temps de séjour (min)	
	30	60
<i>Bt-CCB</i>	26,99	21,76
<i>Bt-CCB</i> + Al ₂ O ₃	25,30	27,80

III.1.3.3. Produits solides

- Caractérisation

La composition élémentaire des différents coques est donnée dans le Tableau IV.28.

Tableau IV. 28. Analyse élémentaire du coke d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB avec et sans alumine en fonction du temps de séjour

Charbon		Composition élémentaire du coke (%)				Inorganiques (%)
		C	H	N	S	
<i>Bt-CCB</i>	30 min	69,98	3,90	-	1,34	20,24
	60 min	60,96	3,62	-	1,75	10,50
<i>Bt-CCB</i> + Al ₂ O ₃	30min	37,88	1,92	-	0,65	58,56
	60 min	43,42	2,17	-	0,90	59,30

On constate qu'en présence de l'alumine, la teneur en carbone du coke est faible. Cette différence est une fois de plus liée à la masse d'inorganique (catalyseurs). Néanmoins en comparant les deux coques obtenus en présence de catalyseurs, on constate que la teneur en carbone du coke augmente avec le temps de séjour.

Ceci est tout à fait logique car la teneur en carbone est essentiellement influencée par la température et le temps de séjour. Ces résultats montrent que la présence de l'alumine favorise les réactions d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité mais l'augmentation du temps de séjour aurait tendance à générer des réactions de recondensation des matières organométalliques sur le coke.

- Analyse des métaux

L'analyse des métaux dans le coke a été effectuée par ICP-MS afin d'évaluer l'influence du temps de séjour sur la concentration des produits d'imprégnation dans le coke. La Figure IV.21 présente le taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore obtenus pour les différentes expériences.

On observe que durant 30 minutes de réaction, la concentration du chrome, du cuivre et du bore diminue en moyenne d'environ 20 points entre le coke issus de l'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* avec et sans alumine. Cependant, pour un temps de séjour de 60 minutes, la concentration de cuivre et de chrome est quasiment identique.

Ces résultats montrent une fois de plus que la concentration des métaux dans le coke est liée à leur répartition dans le charbon et au taux de conversion de ce dernier en huile.

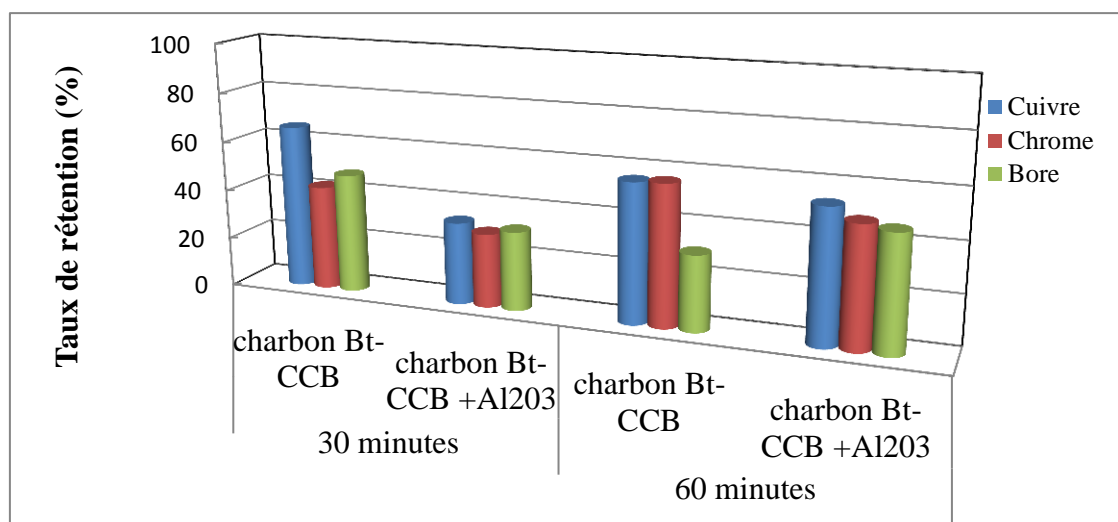


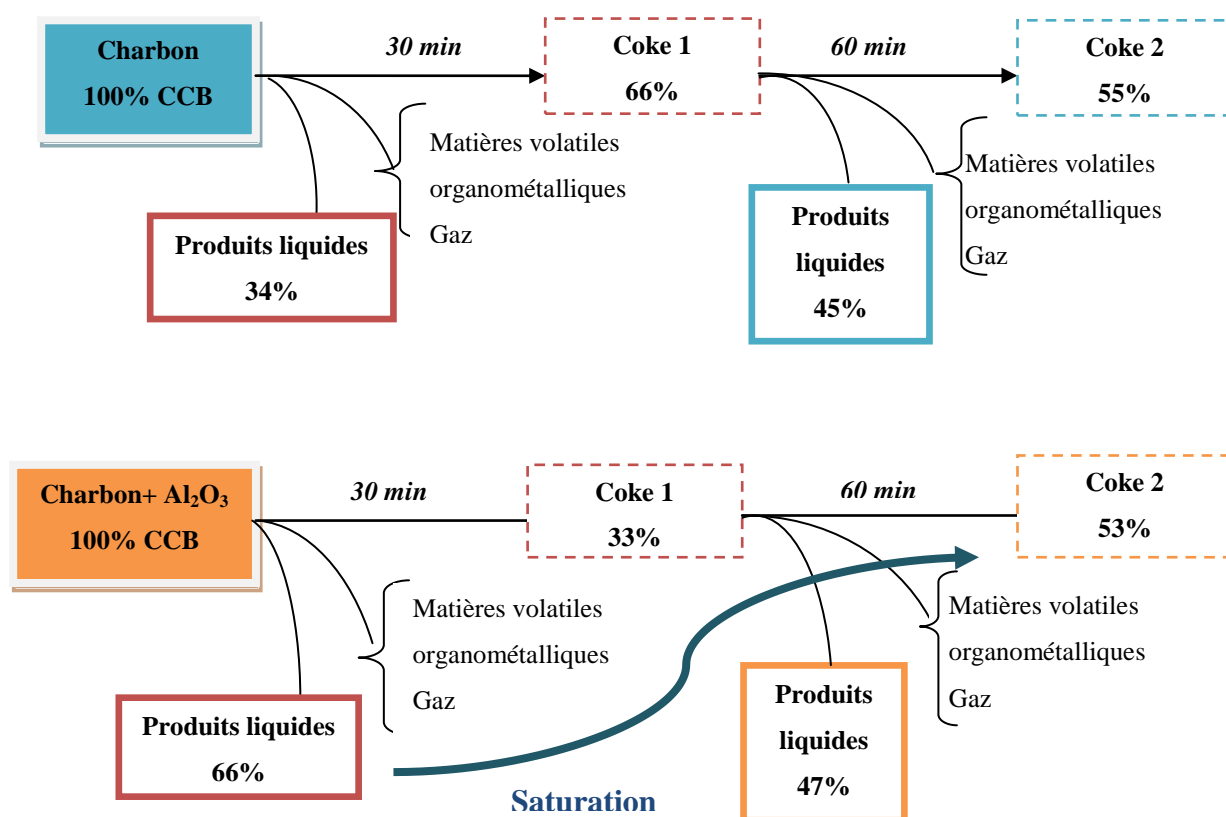
Figure IV. 21. Analyse ICP-MS. Taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le coke d'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* avec et sans alumine en fonction du temps de séjour

De plus, on note que pour un temps de séjour de 60 minutes, la concentration du bore augmente d'environ 15% entre le coke issus de l'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* avec et sans catalyseur. Il se pourrait que les composants organo-metalliques formés entre le bore et la structure du charbon se recombinent en présence de l'alumine. De ce fait, le coke augmente et le taux de conversion diminue.

On constate aussi qu'en présence de l'alumine, la concentration de cuivre, de chrome et de bore dans le coke augmente avec le temps de séjour. On peut attribuer cela à la

recombinaison des composés organométalliques préalablement dissous dans l'huile au bout de 30 minutes de réaction.

D'une manière générale, ces résultats confirment d'une part la recondensation des matières organométalliques du coke et d'autre part le fait que la dégradation des composés organométalliques dans l'huile se fait sur la surface de contact de charbon. Aux vues de tous ces résultats, *le processus réactionnel* ci-dessous est proposé. Il décrit la dégradation progressive du charbon de bois traité en présence et en absence d' alumine en fonction du temps de séjour.



III.1.3.4. Produits liquides

- Caractérisation

L'analyse élémentaire des produits liquides de l'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* pendant un temps de séjour de 30 et 60 minutes avec et sans alumine dans le milieu réactionnel sont donnés dans le Tableau IV.29

En l'absence de catalyseur, on observe que les teneurs en carbone et en hydrogène dans l'huile augmentent avec le temps de séjour. Il semblerait que le temps de séjour de 60

minutes améliore le rendement et la qualité de l'huile. En revanche, en présence de catalyseur, les caractéristiques des produits liquides sont meilleures pour un temps de séjour de 30 minutes. En effet elles se rapprochent davantage de la cible

Tableau IV. 29. Caractérisation des produits liquides de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB avec et sans alumine en fonction du temps de séjour

Charbon		Composition élémentaire des produits liquides (%)			
		C	H	N	S
<i>Bt-CCB</i>	30 min	56,50	5,37	-	-
	60 min	62,75	6,03	-	-
<i>Bt-CCB</i> + Al₂O₃	30 min	59,83	5,82	-	-
	60 min	52,28	4,72	-	-

- **Composition chimique**

Les composants chimiques des huiles d'hydroliquéfaction sont donnés sur la Figure IV.22. Les chromatogrammes enregistrés présentent la concentration des composants chimiques en fonction de leur temps de rétention exprimé en minutes (min).

On observe que les composants majoritaires sont l'indane (C₉H₁₀) (7,23 min), le butyl benzène (7,47 min) et le 4-ethyl styrène (7,90 min). Ni le temps de séjour, ni la présence de catalyseurs influencent la composition chimique des produits liquides mais plutôt la concentration des composants.

Dans l'huile d'hydroliquéfaction du charbon *Bt-CCB* obtenue durant 30 minutes de réaction, on observe l'ethyl benzene (4,85 min), l'o-xylène (5,28 min), l'ethylmethyl toluène (6,84 min). et le 2-ethyltoluène (6,43 min). Cependant avec l'ajout de l'alumine dans le milieu réactionnel, l'ethylbenzene est consommé et on voit que la concentration de l'ethyl methyl toluène augmente. De plus la concentration de l'o-xylène et du 2-ethyltoluène augmente légèrement.

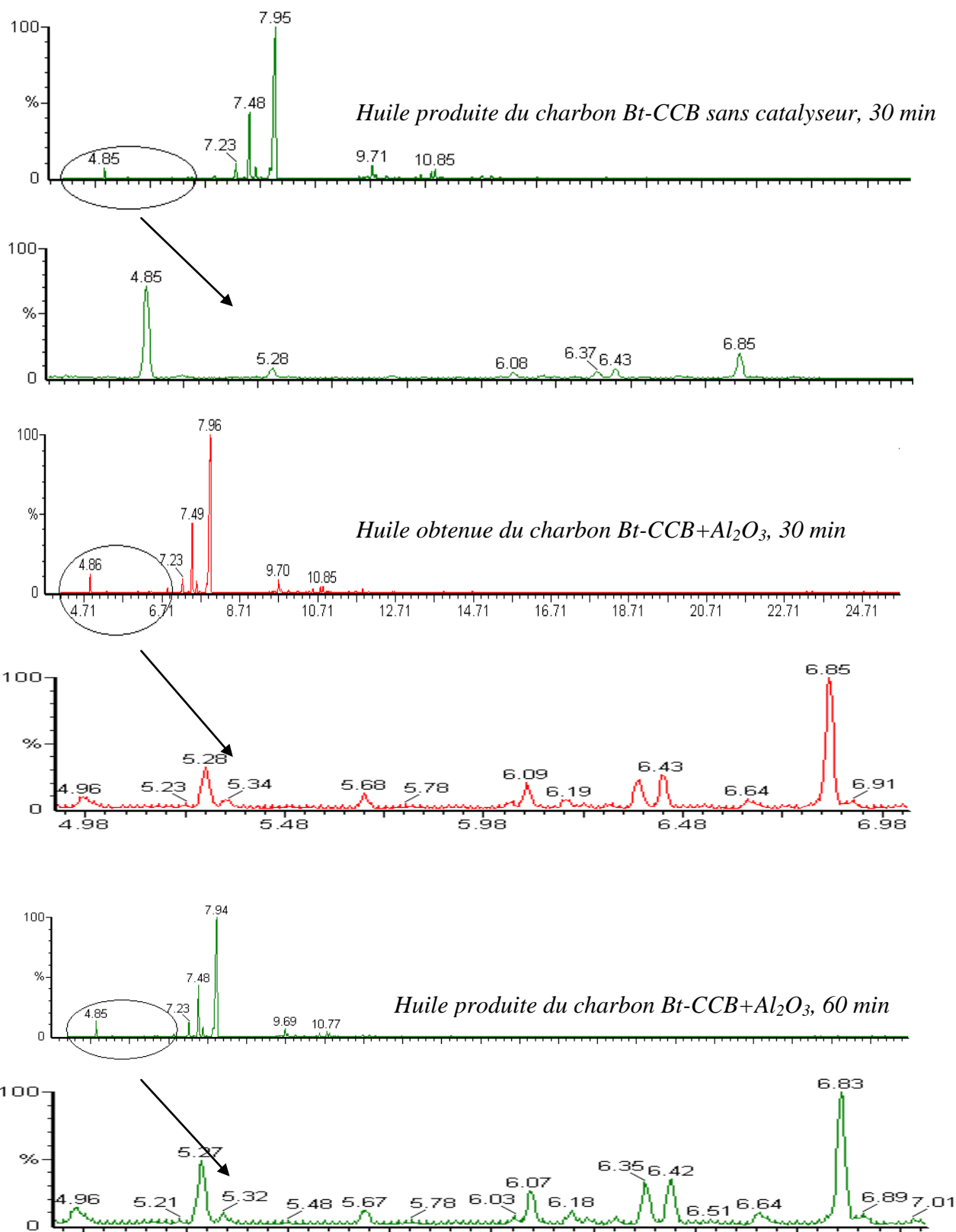


Figure IV. 22. Composition chimique de l'huile d'hydroliquéfaction du charbon de *Bt-CCB* obtenue avec et sans alumine en fonction du temps de séjour

Par ailleurs, quand on augmente le temps de séjour à 60 minutes en présence de l'alumine, on note une légère diminution de la concentration de l'ethyl methyl toluène tandis que celle de l'o-xylène et du 2-ethyltoluène augmente légèrement. Il se pourrait que la présence de l'alumine dans le milieu réactionnel catalyse les réactions au cours desquelles l'ethylbenzene est consommé pour produire l'ethylmethyl toluène. Cependant l'augmentation du temps de séjour n'est pas favorable à cette réaction.

III.1.4. Conditions opératoires optimales

L'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB a été étudiée en présence de plusieurs catalyseurs afin d'améliorer la qualité de la bio-huile et de diminuer le temps de réaction, tout en optimisant le rendement de l'huile.

Au regard des résultats obtenus précédemment, l'alumine est le catalyseur le plus efficace qui a donné un rendement en huile d'environ 78% pour les conditions opératoires optimales suivantes :

- Ration charbon/tétraline: 1/10
- Ratio charbon/catalyseur: 1/5
- Pression d'hydrogène: 48 bars
- Température: 350°C
- Temps de séjour: 30 min

Ainsi pour la production de la bio-huile, l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB se fera pour un temps de séjour de 30 minutes en présence de l'alumine. La production de la bio-huile se fera dans ces conditions opératoires optimales en suivant le protocole expérimental réalisé précédemment sans catalyseurs ajoutés (Figure IV.11)

III.2. Production de la bio-huile

L'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB a été effectuée en présence de l'alumine dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment. Le rendement des produits et leur caractérisation sont présentés. De plus, le bilan d'énergie et le bilan des métaux sont discutés par rapport à l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité (cf II.4)

III.2.1. Rendement des produits

Le rendement des produits de l'hydroliquéfaction catalytique du charbon en présence de l'alumine est donné dans le Tableau IV.30.

Tableau IV. 30. Rendement des produits d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB avec l'alumine

Produits de l'hydroliquéfaction	Produits liquides		Coke	Gaz	Taux de conversion (%)
	Bio-huile	Particules solides			
Rendement (%)	70,94	7,88	18,18	3	81,82

III.2.2. Produits gazeux

La composition totale des gaz d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB en présence de l'alumine est donnée dans la Figure IV.23. Le pouvoir calorifique du gaz est de 26,64 MJ/Nm³. En ce qui concerne l'analyse des métaux, ni le chrome, ni le cuivre ou le bore n'a été détecté dans les gaz.

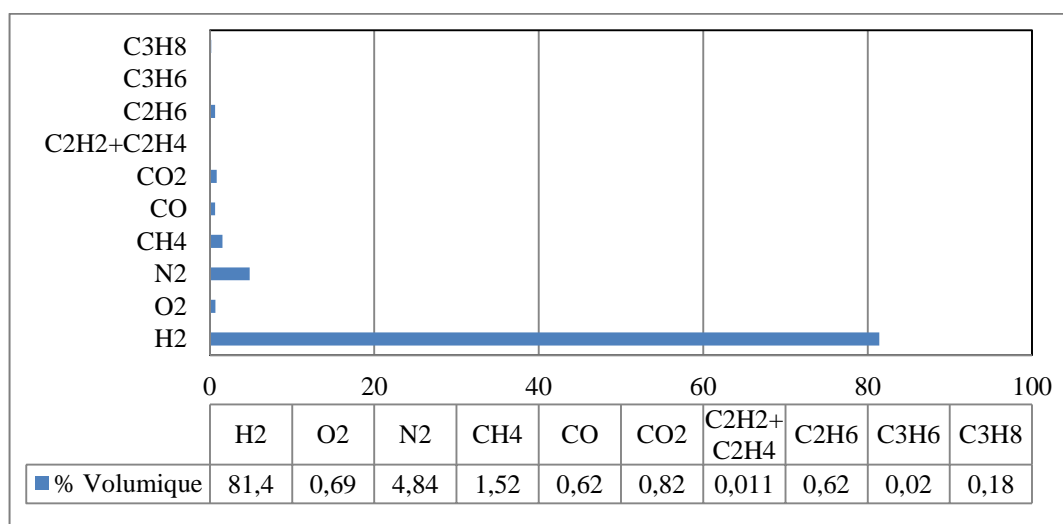


Figure IV. 23. Composition moyenne des gaz d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traités aux sels de CCB en présence de l'alumine

III.2.3. Produits solides

Dans cette partie, les résultats de l'analyse élémentaire, du pouvoir calorifique et de l'analyse des métaux dans le coke et des particules solides sont donnés.

III.2.3.1. Caractérisation chimique

Le Tableau IV.31 présente les caractéristiques chimiques des particules solides et du coke. On constate que les particules ne contiennent pas de soufre contrairement au coke. Leurs caractéristiques se rapprochent de celle de la bio-huile comme indiqué précédemment dans le cas de l'hydroliquéfaction du charbon sans catalyseurs.

Tableau IV. 31. Analyse élémentaire des produits solides d'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB en présence de l'alumine

	Composition élémentaire (%)				PCI (MJ/kg)
	C	H	N	S	
Coke	32,38	1,23	0,22	1,75	9,45
Particules solides	73,54	7,08	-	-	30,5

III.2.3.2. Analyse des métaux

Tout comme vu précédemment, l'analyse des métaux dans le coke a donné un taux de rétention de l'ordre de 33% pour le cuivre, 30% pour le chrome et 32% pour le bore. Les métaux n'ont pas été détectés dans les particules. Il se pourrait que leur quantité dans les particules solides soient inférieure à la limite de détection de l'appareil (<0,01ppb)

III.2.4. Produits liquides

La bio-huile a été caractérisée puis comparée à celle obtenue sans catalyseurs, au diesel et au bio-diesel. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.32. Par la suite l'analyse des métaux dans le bio-huile a été effectuée par S.A.A.

III.2.4.1. Caractérisation de la bio-huile

La bio-huile obtenu avec l'alumine présente un PCI de 39,23 MJ/kg, ce qui est nettement supérieur au PCI du bio-diesel et assez proche de celui du diesel en comparaison de la bio-huile obtenue sans alumine. L'utilisation de l'alumine a donc amélioré la qualité de la

bio-huile. Cependant, sa teneur en oxygène calculée par différence est toujours élevée par rapport au diesel.

Tableau IV. 32. Caractérisation de la bio-huile de l'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB

	Composition élémentaire (%)					PCI (MJ/Kg)
	C	H	N	S	O*	
Bio-huile sans alumine	87,43	6,19	0,45	-	5,93	37,91
Bio-huile avec alumine	86,52	9,73	0,25	-	3,5	39,23
Bio-diesel	76,70	12,70	-	-	10,60	37,17
Diesel	86	13,3	0,2	0,3	0,2	43,12

*Par différence.

III.2.4.2. Analyse des métaux

Les résultats de l'analyse des métaux dans la bio-huile par S.A.A sont donnés dans le Tableau IV.33.

Tableau IV. 33. Concentration des métaux dans le bio-huile

Métaux	Charbon	Bio-huile	
	Concentration (mg/g)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)
Cuivre	22,30	19,32	61,46
Chrome	11,04	9,33	59,95

Le taux de rétention du cuivre et du chrome dans la bio-huile est de l'ordre de 60% par rapport à la quantité initiale de métaux dans le charbon de pyrolyse du bois traité. Ces résultats impliquent que des procédés d'extraction doivent être envisagés avant l'utilisation de la bio-huile.

III.2.5. Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie sur le procédé a été réalisé en tenant compte du procédé de pyrolyse. La procédure suivie est la même que celle effectuée avec l'hydroliquéfaction du charbon sans catalyseur. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV.34.

Tableau IV. 34. Bilan d'énergie sur le procédé d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB

	Energie consommée (MJ)	Energie produite (MJ)
Energie électrique hydroliquéfaction	9	-
Gaz	0,43	0,36
bio-huile		12,66
Coke		1,09
Energie électrique pyrolyse	1,278	-
Gaz	-	1,25
Huile de pyrolyse	-	4,92
Bilan	10,708	20,28
	+9,6	

On peut observer que le bilan d'énergie est positif avec un gain d'énergie d'environ 9,6 MJ. En comparant ces résultats à ceux obtenus avec l'hydroliquéfaction du charbon sans catalyseur, on note une différence d'environ 6 MJ. Ce gain d'énergie est attribué au temps de séjour diminué de moitié, qui baisse l'énergie électrique du réacteur d'hydroliquéfaction. En ce qui concerne l'énergie produite par le bio-huile, elle est quasiment identique à celle de l'hydroliquéfaction du charbon sans catalyseurs.

On en conclut que l'hydroliquéfaction catalytique avec l'alumine est un bon moyen de valoriser les déchets de bois traité en bio-huile. Néanmoins la quantité de métaux dans le bio-huile doit être prise en compte pour évaluer le coût de l'extraction.

III.2.6. Bilan de métaux

Le bilan des métaux sur le procédé est résumé sur la Figure IV.24. On peut noter que le cuivre, le chrome et le bore n'ont pas été détectés dans le gaz, dans la tétraline recyclée ou dans les particules.

Ainsi les métaux initialement présents dans le charbon de bois traités sont répartis entre le coke et le bio-huile. La quantité de métaux non détectée peut être liée à la limite de détection de l'appareil de mesure (ICP-MS) ou aux erreurs d'analyse citées précédemment (cf III.3.5).

La bio-huile contient environ 60% de cuivre, de chrome et nous supposons qu'il en est de même pour le bore. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus sans catalyseurs. En effet il ya environ 20% de différence dans le taux de rétention des métaux entre les deux bio-huiles. Cette différence ne peut être attribuée au taux de conversion du charbon en huile car il est quasiment identique avec ou sans l'utilisation de l'alumine.

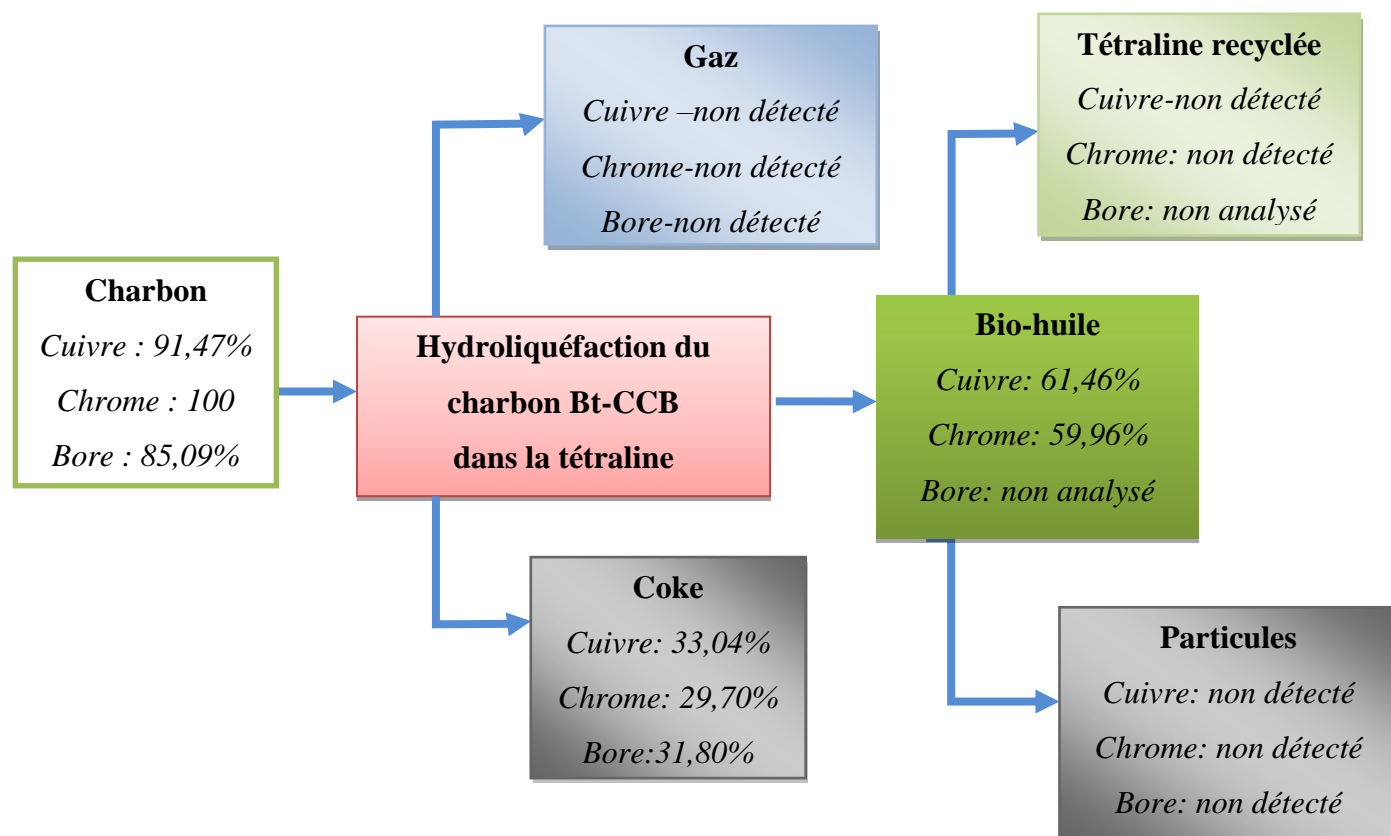


Figure IV. 24. Bilan des métaux sur les produits d'hydroliquéfaction catalytique du charbon de bois traité aux sels de CCB en présence de l'alumine.

III.3. Synthèse

Comme précisé précédemment, l'hydroliquéfaction catalytique a été étudiée pour améliorer la qualité de la bio-huile et pour diminuer le temps de réaction. L'étude paramétrique a montré que la présence des sels de CCB, le temps de séjour et la nature du catalyseur ont une influence considérable sur le rendement et la composition chimique des produits de réaction. Les observations et les conclusions sont résumées ainsi:

- Les sels de CCB liés à la matière organique augmentent le taux de conversion du charbon de bois traité.
- Tous les catalyseurs utilisés (Al_2O_3 , Na_2CO_3 , MgO , CaCO_3) favorisent les réactions de décarbonylation, de décarboxylation et de méthanation au cours de l'hydroliquéfaction du charbon.
- Le taux de rétention du cuivre, du chrome et du bore dans le coke, dépend du taux de conversion du charbon en huile mais aussi des réactions chimiques mises en jeu entre les composés organométalliques et les catalyseurs
- Parmi les catalyseurs utilisés pour un même temps de séjour, l'alumine (Al_2O_3) est celui qui est le plus efficace en termes de rendement en huile.
- L'alumine diminue le temps de réaction de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité pour un rendement en huile quasiment identique.

Les conditions opératoires optimales déterminées sont :

- Ratio charbon/solvant : 1/10
- Pression d'hydrogène injectée : 48bars
- Température : 350°C
- Temps de séjour : 30min
- Ratio catalyseur/charbon : 1/5

La bio-huile produite a un pouvoir calorifique de 39,23 MJ/kg et contient environ 61,46% de cuivre, 59,96% de chrome et un taux de rétention de bore d'environ 53,29% par rapport à leur quantité initiale dans le charbon. Le bilan d'énergie sur le procédé est positif avec un gain de 9,6MJ.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'hydroliquéfaction a été étudiée sur le charbon issu de la pyrolyse du bois traité aux sels de CCB.

L'étude paramétrique du procédé mis en place a montré que tous les paramètres opératoires, la présence des sels de CCB et la nature des catalyseurs ont des effets spécifiques à la fois sur le rendement des produits de réaction mais aussi sur le taux de rétention des métaux. *L'optimisation de ces paramètres expérimentaux a permis de réaliser un protocole expérimental pour la production de la bio-huile.*

Les résultats obtenus ont montré que les caractéristiques de la bio-huile et le bilan d'énergie sur le procédé sont meilleurs lorsque l'alumine est ajoutée au milieu réactionnel. Cependant dans ce cas, la quantité de métaux dans le bio-huile est de l'ordre de 60% par rapport à leur quantité initiale dans le charbon de bois traité.

Les indicateurs de performance du procédé mis en place, en présence et en l'absence d'alumine, ont été récapitulés dans le Tableau ci-dessous.

Indicateurs de performance		Bio-huile	
		Charbon <i>Bt-CCB</i>	
		Sans Al ₂ O ₃	Avec Al ₂ O ₃
Rendement (%)		69,73	70,94
%C		87,43	86,52
%H		6,19	9,73
%N		0,45	0,25
%S		-	-
Ratio H/C		0,85	1,35
PCI (MJ/Kg)		37,21	39,23
Bilan de métaux	Cu (%)	42,71	61,46
	Cr (%)	35,18	59,95
	B (%)	56,27	53,29
Bilan d'énergie (MJ)		+3,61	+9,6

Ces résultats montrent un bilan positif sur le procédé. Néanmoins, l'hydroliquéfaction directe sur le bois traité a été envisagée afin de réduire la consommation d'énergie engendrée par la combinaison du processus de pyrolyse et d'hydroliquéfaction du charbon. Toutes fois, le bilan de métaux permettra de déterminer la voie thermochimique la plus adaptée pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités aux sels de CCB en bio-huile.

Chapitre V : Hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB pour la production d'un carburant. Dans un premier temps, les paramètres opératoires du procédé ont été optimisés. Par la suite, un protocole expérimental pour la production du biocarburant a été établi dans les conditions opératoires optimales déterminées. De plus, le bilan d'énergie et de métaux sur le procédé a été discuté par rapport à celui de l'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois traité.

Démarche expérimentale

L'hydroliquéfaction du charbon de bois traité aux sels de CCB étudié précédemment avec a permis d'obtenir un bio-huile satisfaisant (ratio $H/C=0,85$ - $PCI=37,91\text{MJ/kg}$ et $\%O=5,93$) avec un bilan d'énergie positif dont le gain s'élève à environ $3,6\text{ MJ/kg}$. Cependant l'huile contient environ 42,71% de cuivre, 35,18% de chrome et 56,27% de bore initialement présents dans le charbon de bois.

Aussi, l'hydroliquéfaction appliquée directement sur le bois traité aux sels de CCB a été étudiée afin d'optimiser l'énergie consommée pour la production du biocarburant. Ceci revient à mettre en œuvre une seule étape.

Par ailleurs, l'étude précédente ayant montré que la répartition des métaux dans les produits d'hydroliquéfaction est étroitement liée au taux de conversion, dans ce chapitre, l'influence de différents paramètres opératoires sera essentiellement étudiée sur le rendement des produits et leur composition chimique et élémentaire.

La démarche expérimentale menée à cet effet est, dans un premier temps, d'optimiser les paramètres opératoires du procédé afin de maximiser le rendement en huile. Ces paramètres sont : la nature du solvant, le ratio bois traité /solvant, le temps de séjour, la température finale de réaction et la pression d'hydrogène injectée. De plus, on s'est intéressé à comparer l'efficacité de conversion du bois traité dans la tétraline vierge et dans la tétraline recyclée.

Par la suite, le protocole expérimental pour la production de la bio-huile a été établi et mis en œuvre pour les conditions opératoires optimales déterminées. La caractérisation du biocarburant produit, le bilan d'énergie sur le procédé et le bilan des métaux sur les produits d'hydroliquéfaction permettront de choisir le bon compromis pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités.

I. Optimisation du procédé

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le taux de rétention des métaux dans le coke diminue avec l'augmentation du taux de conversion du charbon. Ainsi, pour l'optimisation des paramètres opératoires, notre intérêt s'est essentiellement porté au rendement des produits et à l'analyse des gaz pour la compréhension des mécanismes

réactionnels mis en jeu. Dans certains cas, l'analyse des liquides a été effectuée pour l'aide à la décision des conditions optimales. Le temps de séjour de 60 minutes sera un paramètre fixe.

Les paramètres opératoires étudiés sont : l'influence de la présence la matière minérale, la présence de l'hydrogène injectée, la nature du solvant, la température finale de réaction, le ratio solvant/bois et le recyclage du solvant. Ces paramètres ont été choisis et optimisée afin de maximiser le rendement en huile.

I.1. Influence de la matière minérale

Afin d'étudier l'influence des sels de CCB sur la liquéfaction du bois traité, on s'est spécialement intéressé au rendement des produits et à l'analyse des gaz. Pour ce faire, l'hydroliquéfaction a été réalisée avec le bois non traité (*Bnt*) et le bois traité aux sels de CCB (*Bt-CCB*)

Pour le choix des conditions opératoires, la température de 300°C a été choisie sur la base de l'étude thermogravimétrique effectuée précédemment (cf chap III). Le solvant utilisé dans ce cas est l'éthanol. En effet, la littérature [83] rapporte que l'éthanol qui est un solvant polaire convertit efficacement la biomasse. Le ratio bois/solvant utilisé est de 1/6 et l'hydroliquéfaction a été effectuée sans hydrogène injectée. Le temps de séjour de 60 minutes à 300°C a été choisi.

I.1.1. Rendement des produits

Le rendement massique des produits obtenus avec le bois traité aux sels de CCB et le bois non traité sont donnés dans le Tableau V.1.

Tableau V. 1. Bilan massique des produits

Matière première	Rendement des produits (%)			Taux de conversion (%)
	Coke	Produits liquides	Gaz	
<i>Bnt</i>	43,05	50,95	6,00	56,95
<i>Bt-CCB</i>	46,00	49,50	4,50	54,00

On constate que la conversion du bois non traité est légèrement plus élevée que celle du bois traité. Cependant la formation des gaz est favorisée par rapport aux produits liquides.

En effet le rendement des produits liquides est quasiment identique dans les deux cas. L'analyse des gaz a été effectuée pour une meilleure compréhension des résultats.

I.1.2. Analyse des gaz

La composition chimique des gaz produits au cours du processus appliqué aux deux bois est donnée dans la Figure V.1.

On observe que le CO et le CO₂ sont les espèces majoritaires quelque soit le type de bois. Par ailleurs, la présence des sels de CCB, induit une diminution des pourcentages volumiques de CO et de CO₂ au profit des espèces gazeuses hydrocarbonées.

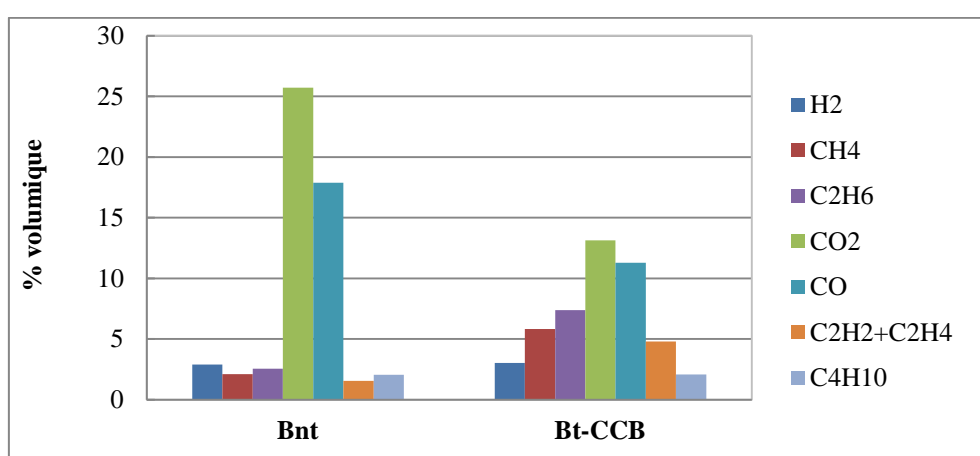


Figure V. 1. Composition chimique des gaz de liquéfaction

Ces observations montrent aussi que le CO et le CO₂ sont les principales espèces réactives dans la conversion du bois traité. De plus, cette tendance est similaire à celle observée au cours de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité. Ceci confirme une fois de plus que les gaz et les matières volatiles contribuent de manière importante au processus de conversion du bois en huile.

Ainsi, les sels de CCB liés à la matière organique en surface et en profondeur favorisent davantage les réactions des matières volatiles entre elles et avec la surface organique. D'où l'augmentation des espèces hydrocarbonées.

I.2. Influence de l'hydrogène

L'hydroliquéfaction du charbon de bois traité effectuée dans l'étude précédente (cf chap IV), a montré l'importance de l'hydrogène injecté dans la conversion du charbon. Ainsi, cette section vise à évaluer l'influence de l'hydrogène sur les rendements des produits et sur la

composition chimique des gaz. En effet, la composition chimique des gaz renseigne sur le mécanisme de conversion de la matière première.

Les conditions opératoires choisies sont le ratio éthanol/bois traité :1/6, la pression d'hydrogène injectée : 16 bars , la température de réaction : 300°C et le temps de réaction:60 min

I.2.1. Rendement des produits

Le rendement des produits de l'hydroliquéfaction du bois traité avec et sans hydrogène sont donnés dans le Tableau V.2.

Tableau V. 2. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction avec et sans hydrogène

Atmosphère du réacteur	Rendement des produits (%)			Taux de conversion (%)
	Coke	Produits liquides	Gaz	
Sans H₂	46,00	49,50	4,50	54,00
Avec H₂	36,40	60,00	3,00	63,60

Les résultats montrent que l'hydrogène injecté dans le réacteur a une influence considérable dans la conversion du bois traité. On note en effet une augmentation du rendement des produits liquides d'environ 11 points. A l'inverse, la quantité de gaz a tendance à diminuer.

I.2.2. Analyse des gaz

La composition chimique des gaz de l'hydroliquéfaction du bois traité avec et sans hydrogène est donnée dans la Figure V.2. L'hydrogène n'a pas été présenté pour une meilleure interprétation des gaz produits.

Cette Figure montre que l'hydrogène injectée dans le milieu réactionnel diminue le pourcentage volumique de toutes les espèces gazeuses, sauf le CO₂. On note, **la disparition du CO et du C₄H₁₀**. Il se pourrait que l'hydrogène injecté exerce une pression sur les matières volatiles et les gaz favorisant des réactions secondaires à la fois en phase gazeuse (entre elles) mais aussi à la surface des particules de bois en pleine transformation. D'où l'augmentation du rendement en huile et la baisse du volume de gaz. En effet, la pression

mesurée dans le réacteur, à 300°C, est d'environ 53 bars sans hydrogène injecté et de 61 bars avec hydrogène injecté.

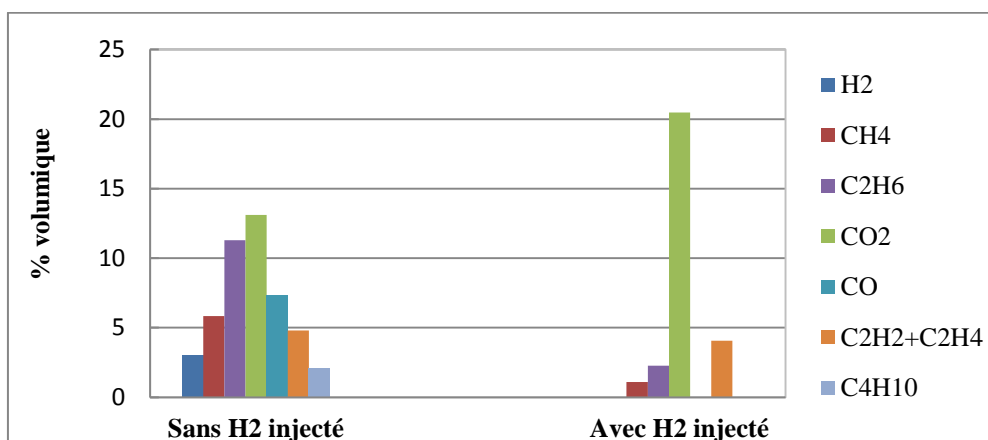


Figure V. 2. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du bois traité avec et sans hydrogène injecté

On en conclut que l'hydrogène joue un rôle important dans la conversion du bois traité en huile. Ainsi, la pression d'hydrogène de 16 bars sera utilisée pour le reste de l'étude.

I.3. Influence de la nature du solvant

Deux solvants ont été testés : la tétraline (solvant apolaire) et l'éthanol (solvant polaire). Les conditions expérimentales fixées sont la température finale (300°C), le temps de séjour (60 min), la pression d'hydrogène injectée (16 bars) et le ratio bois traité/solvant (1/6).

Notre intérêt s'est porté sur le rendement des produits ainsi que sur l'analyse des gaz et des produits liquides.

I.1.1. Rendements des produits

Le rendement massique des produits d'hydroliquéfaction obtenus avec la tétraline et l'éthanol est donné dans le Tableau V.3.

Les résultats obtenus montrent l'éthanol donne un meilleur taux de conversion du bois que la tétraline avec une différence d'environ 6 points. De plus, le rendement de l'huile est plus important en utilisant l'éthanol. La pression finale observée dans le réacteur à 300°C est de 61bars pour l'éthanol et 31 bars pour la tétraline.

Tableau V. 3. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction et taux de conversion du bois traité

Solvant	Rendements des produits (%)			Taux de conversion du bois traité (%)
	Coke	Produits liquides	Gaz	
Ethanol	36,40	60,00	3,00	63,60
Tétraline	42,40	54,10	3,50	57,60

On peut en conclure que les solvants polaires sont en effet, idéals pour la conversion du bois. Cependant le choix du solvant pour la production de la bio-huile se fera sur la caractérisation des produits liquides.

I.1.2. Les produits gazeux

Les pourcentages volumiques du CO₂, du CH₄ et du C₂H₆ qui sont les produits de réaction d'hydroliquéfaction sont donnés dans la Figure V.3. Le CO n'a pas été détecté.

On observe que le pourcentage volumique de CH₄ est très proche dans les deux cas. On note cependant la présence du C₂H₆ et dans le même temps, une diminution du pourcentage volumique de CO₂ dans les gaz produits lors de l'hydroliquéfaction avec l'éthanol.

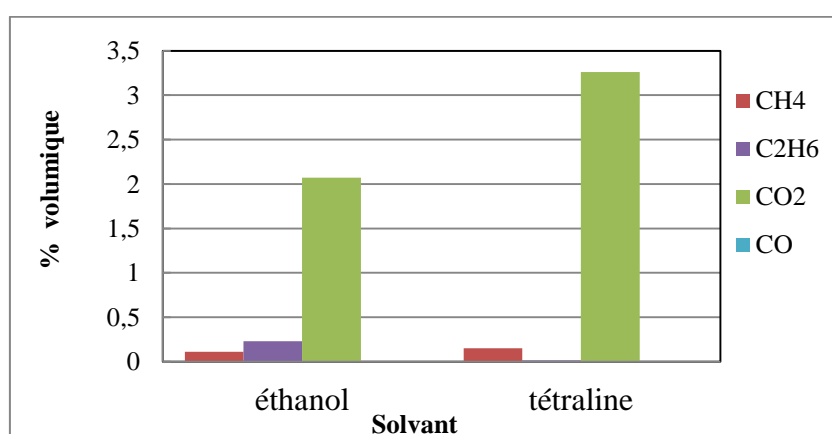


Figure V. 3. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB dans l'éthanol et la tétraline

Il se pourrait que le CO₂ produit au cours de l'hydroliquéfaction du bois traité avec l'éthanol participe à la formation du C₂H₆ par combinaison avec l'hydrogène dans le réacteur. De plus, cette diminution de gaz accompagnée d'une augmentation du rendement en produit liquides montre qu'en milieu protique, les matières volatiles réagissent davantage avec la surface carbonée du bois dans le processus d'hydroliquéfaction.

I.1.3. Les produits liquides

Les produits liquides obtenus sont d'un aspect différent. Ils sont visqueux et de couleur noire avec la tétraline et plutôt fluides, volatiles et de couleur orangée avec l'éthanol. Les résultats de l'analyse élémentaire de l'huile obtenue avec la tétraline sont donnés dans le Tableau V.4. Cependant l'huile obtenue avec l'éthanol n'a pu être analysée en raison de sa grande volatilité.

Tableau V. 4. Analyse élémentaire des produits liquides obtenue avec la tétraline et l'éthanol

Solvant	Composition élémentaire des produits liquides (%)				
	C	H	N	S	O*
Ethanol	-				
tétraline	69,41	7,30	-	-	23,29

*Par différence

Pour conclure, on notera que l'éthanol améliore la conversion du bois traité en produit liquides volatiles qui nécessitent d'être valorisés. Toutefois, pour la suite de l'étude, la tétraline sera utilisée comme solvant en raison des caractéristiques de ces produits liquides d'hydroliquéfaction mais aussi à titre comparatif avec l'hydroliquéfaction du charbon.

I.2. Influence de la température finale de réaction

L'analyse thermogravimétrique du bois traité étudiée précédemment (cf chap III) a montré que la dégradation thermique du bois traité est effective à partir de 300°C. Ainsi pour le choix de la température finale de réaction, nous avons testé la température de 300°C, de 350°C et celle de 400°C.

Les conditions opératoires fixes sont le ratio *Bt-CCB*/ tétraline (1/6), la pression d'hydrogène (16 bars) et le temps de séjour (60 min). Les rendements massiques des produits ont été déterminés et leur analyse chimique et élémentaire réalisée.

I.2.1. Rendements des produits

Les rendements massiques du coke, de l'huile et du gaz sont donnés dans le Tableau V.5. On remarque que le rendement en coke diminue avec la montée de la température finale de réaction. En effet, on note une chute de 34 points sur le rendement de coke obtenu entre 300°C et 350°C. Ces observations sont similaires aux résultats obtenus au cours de la pyrolyse du bois traité.

Aux environs de 300°C, la dégradation thermique du bois traité est intense. Cependant, comme le réacteur est fermé sous pression, les matières volatiles sont obligées de réagir entre elles et avec la surface carbonée du bois en pleine transformation.

A 350°C, la surface carbonée du bois devient plus active et les matières volatiles gagnent plus d'énergie ; ce qui favorise les réactions de surface gaz/vapeur-solide. On note alors une augmentation du rendement de l'huile.

Tableau V. 5. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction et taux de conversion du bois traité

Température finale	Rendements des produits (%)			Taux de conversion du bois traité (%)
	Coke	Huile	Gaz*	
300°C	43,00	53,00	4,00	57,00
350°C	9,72	88,28	2,00	90,28
400°C	0	91,00	9,00	100

Par ailleurs à 400°C, tout le bois est converti en huile et en gaz. On note une légère augmentation du rendement en huile d'environ 3 points entre 350°C et 400°C, tandis qu'elle est d'environ 7 points sur le rendement de gaz. D'une manière générale, l'augmentation de la température améliore le taux de conversion du bois traité.

I.2.2. Les produits gazeux

Les pourcentages volumiques de ces espèces gazeuses produites que sont le CO₂, le CO, le C₂H₆ et le CH₄ sont donnés sur la Figure V.4

A 300°C, on observe la présence de CO₂ et de CH₄ tandis que le CO et le C₂H₆ n'ont pas été détectés.

Lorsqu'on augmente la température finale de réaction à 350°C, le pourcentage volumique de CO₂ diminue et on observe parallèlement une augmentation du volume des hydrocarbures gazeux. On peut en déduire que le CO₂ a contribué à l'augmentation du pourcentage volumique du CH₄ ainsi qu'à la formation du C₂H₆. Ceci résulte de la combinaison du CO₂ avec l'hydrogène injecté ou l'hydrogène provenant de la déshydrogénation de la tétraline. Il se pourrait aussi que les matières hydrocarbonées se soient formées grâce à l'attaque du CO₂ à la surface organique du bois traité d'où l'augmentation du rendement en huile.

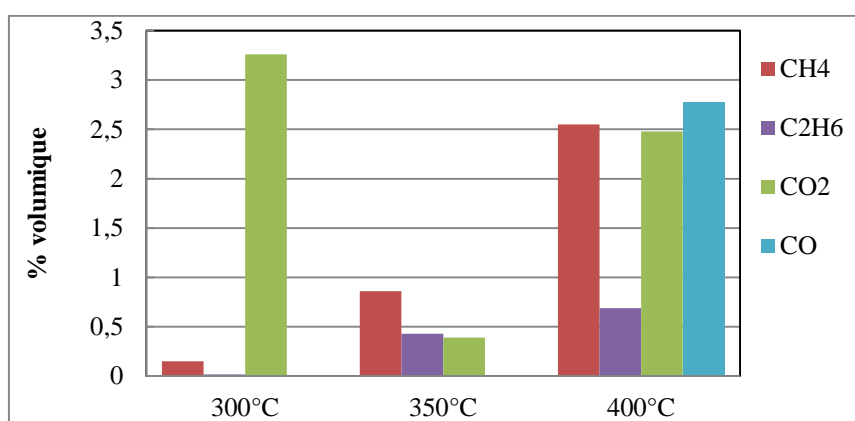


Figure V. 4. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du *Bt-CCB* en fonction de la température finale de réaction

Par contre à 400°C, on observe que le volume de gaz a augmenté ainsi que le pourcentage des toutes les espèces gazeuses. Ces observations ont été faites au cours de l'étude expérimentale de la pyrolyse du bois traité (cf chap III). De plus, il se pourrait que la tétraline soit saturée et qu'elle n'assure plus la stabilisation des radicaux libres dans les produits liquides par transfert d'hydrogène.

I.2.3. Les produits liquides

Les produits liquides obtenus aux différentes températures sont de couleur noire et contiennent des fines particules solides en suspension. Les résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur ces produits sont donnés dans le Tableau V.7

Tableau V. 6. Caractérisation de l'huile de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB en fonction de la température finale de réaction.

Température finale de réaction	Composition élémentaire de l'huile (%)					PCI (MJ/kg)
	C	H	N	S	O*	
300°C	69,41	7,30	-	-	23,29	28,87
350°C	74,56	7,40	-	-	18,04	31,31
400°C	73,38	7,25	-	-	19,37	30,62

*Par différence

D'une manière générale, on remarque que la température n'influence pas la teneur en hydrogène des produits liquides. 400°C. Par contre, la teneur en oxygène calculée par différence, est plus élevée pour l'huile obtenue à 350°C d'où l'augmentation de son PCI.

Pour la suite de l'étude, on a choisi de travailler à 350°C plutôt qu'à 300°C pour son rendement et sa qualité satisfaisante en huile. De plus, pour des raisons d'économie d'énergie la température de 350°C a été choisie par rapport à celle de 400°C.

I.3. Ratio massique bois traité / tétraline

Dans la littérature le ratio matière lignocellulosique/solvant varie dans des gammes de valeurs très larges [83]. Afin d'étudier l'influence du ratio bois traité/tétraline sur le procédé, le ratio de 1/10 a été testé à une température de 350°C puis comparé aux résultats obtenus avec le ratio de 1/6 dans les mêmes conditions opératoires.

On a observé une légère différence entre les résultats obtenus pour les deux ratios. En effet, le taux de conversion du bois traité est d'environ 90,28% pour un ratio de 1/6 tandis qu'il est d'environ 91,33 pour un ratio de 1/10. Ceci indique que pour la même quantité de bois, on obtient des taux de conversion très proches en augmentant la masse de solvant. Ainsi, pour une économie de matière, il est préférable d'utiliser un ratio *Bt-CCB/tétraline* de 1/6.

I.4. Tétraline recyclée

On s'est intéressé à l'utilisation de la tétraline recyclée comme solvant pour évaluer son efficacité en termes de rendement de produits et de leur composition chimique et élémentaire par rapport à la tétraline vierge dans les mêmes conditions opératoires optimales.

I.4.1. Rendements des produits

Le rendement massique du coke, de l'huile et du gaz est donné dans le Tableau V.7. On constate que le taux de conversion du *Bt-CCB* est identique que ce soit avec la tétraline vierge ou la tétraline recyclée. En effet les rendements du coke est quasiment identique dans les deux cas. Ceci indique que la tétraline recyclée assure la conversion du *Bt-CCB* aussi bien que la tétraline vierge.

Tableau V. 7. Bilan massique des produits d'hydroliquéfaction et taux de conversion du bois en présence de la tétraline vierge et recyclée.

Température finale de réaction	Rendements massiques des produits (%)			Taux de conversion du bois (%)
	Coke	Huile	Gaz	
Tétraline vierge	9,72	≈88	1-2	90,28
Tétraline recyclée	9,77	≈81	8-9	90,23

Néanmoins, on note que dans le cas de la tétraline recyclée, le rendement en gaz est nettement supérieur entraînant ainsi la baisse du rendement en huile. Ceci peut être attribué à la qualité de la tétraline recyclée dans son rôle de donneur d'hydrogène.

En effet, il se pourrait que la tétraline recyclée ne soit pas assez régénérée pour assurer l'hydrogénation des radicaux libres issus de la rupture thermique du bois. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par Rezzoug et al. [71] sur le mécanisme de la déshydrogénation de la tétraline et du transfert d'hydrogène vers les radicaux libres.

I.6.2. Produits gazeux

Pour une meilleure compréhension du mécanisme chimique qui se déroule au cours du procédé, les pourcentages volumiques des gaz obtenus en utilisant la tétraline recyclée et la tétraline vierge ont été comparés. Les pourcentages volumiques de CO, CO₂, CH₄ et C₂H₆ sont donnés dans la Figure V.7.

On constate que le volume de gaz et le pourcentage volumique des espèces gazeuses augmentent lorsque la tétraline recyclée est utilisée. En effet, le pourcentage des espèces

hydrocarbonées a doublé, le CO est produit et il ya six fois plus de CO₂ dans le gaz obtenu avec la tétraline recyclée par rapport à la tétraline vierge.

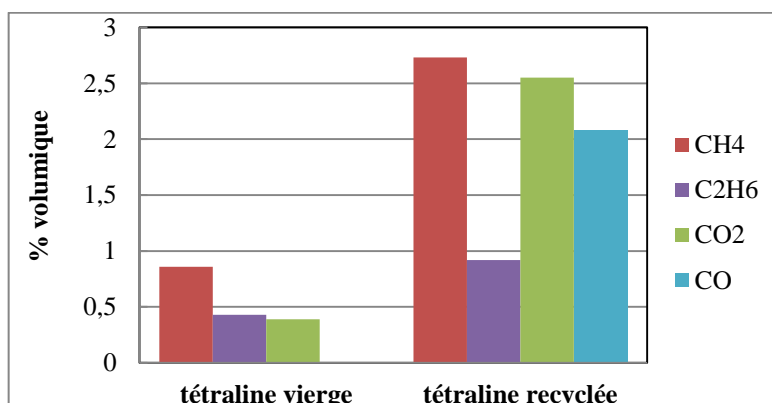


Figure V. 5. Pourcentage volumique des gaz produits au cours de l’hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB dans la tétraline vierge et la tétraline recyclée.

Ces observations traduisent que le CO et le H₂ contribuent à la stabilisation des radicaux libres des molécules issues de la dégradation thermochimique du bois. Ceci pourrait expliquer le fait que ces gaz soient utilisés comme gaz réducteur au cours du procédé d’hydroliquéfaction. Akhtar et al.[84] ont aussi relaté la forte réactivité du CO et du H₂ dans la stabilisation des radicaux libres.

I.6.3. Produits solides

L’analyse élémentaire des produits solides obtenus avec la tétraline vierge et la tétraline recyclée sont donnés dans le Tableau V.11.

Tableau V. 8. Analyse élémentaire du coke d’hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB avec la tétraline vierge et la tétraline recyclée.

Solvant	Composition élémentaire du coke (%)			
	C	H	N	S
Tétraline vierge	55,45	3,64	-	4,70
Tétraline recyclée	71,08	3,99	0,81	3,13

On constate que la teneur en carbone du coke obtenu avec la tétraline recyclée est plus élevée que celle du coke obtenu avec la tétraline vierge. La dégradation du bois traité a été

intense avec la tétraline recyclée. Il se pourrait que les réactions de dégradation thermochimiques soient favorisées par rapport aux réactions de solvolysse. D'où le rendement de gaz élevé au détriment du rendement en huile. Par contre, la teneur en hydrogène est quasiment identique dans les deux cas.

I.6.4. Produits liquides

L'analyse élémentaire des deux huiles a été effectuée et les résultats sont présentés dans le Tableau V.12.

Tableau V. 9. Analyse élémentaire des huiles de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB obtenues avec la tétraline vierge et la tétraline recyclée

Solvant	Composition élémentaire de l'huile (%)			PCI (MJ/kg)
	C	H	O	
Tétraline vierge	74,56	7,40	18,04	31,31
Tétraline recyclée	71,80	6,99	21,21	29,62

On remarque que les caractéristiques de l'huile obtenue avec la tétraline recyclée sont moins bonnes que celle obtenue avec la tétraline vierge dans les mêmes conditions opératoires. Le pourcentage d'hydrogène et d'oxygène atteste que l'hydrogénation et la désoxygénation de l'huile se fait moins bien avec la tétraline recyclée.

II. Protocole expérimental pour la production de la bio-huile dans les conditions optimales

Le protocole expérimental mis en place pour la production du biocarburant issu du bois traité aux sels de CCB a été schématisé sur la Figure V.6.

Il est similaire à celui de l'hydroliquéfaction du charbon de bois traité et a été établi en tenant compte de toutes les observations et les analyses effectuées précédemment au cours de l'étude paramétrique.

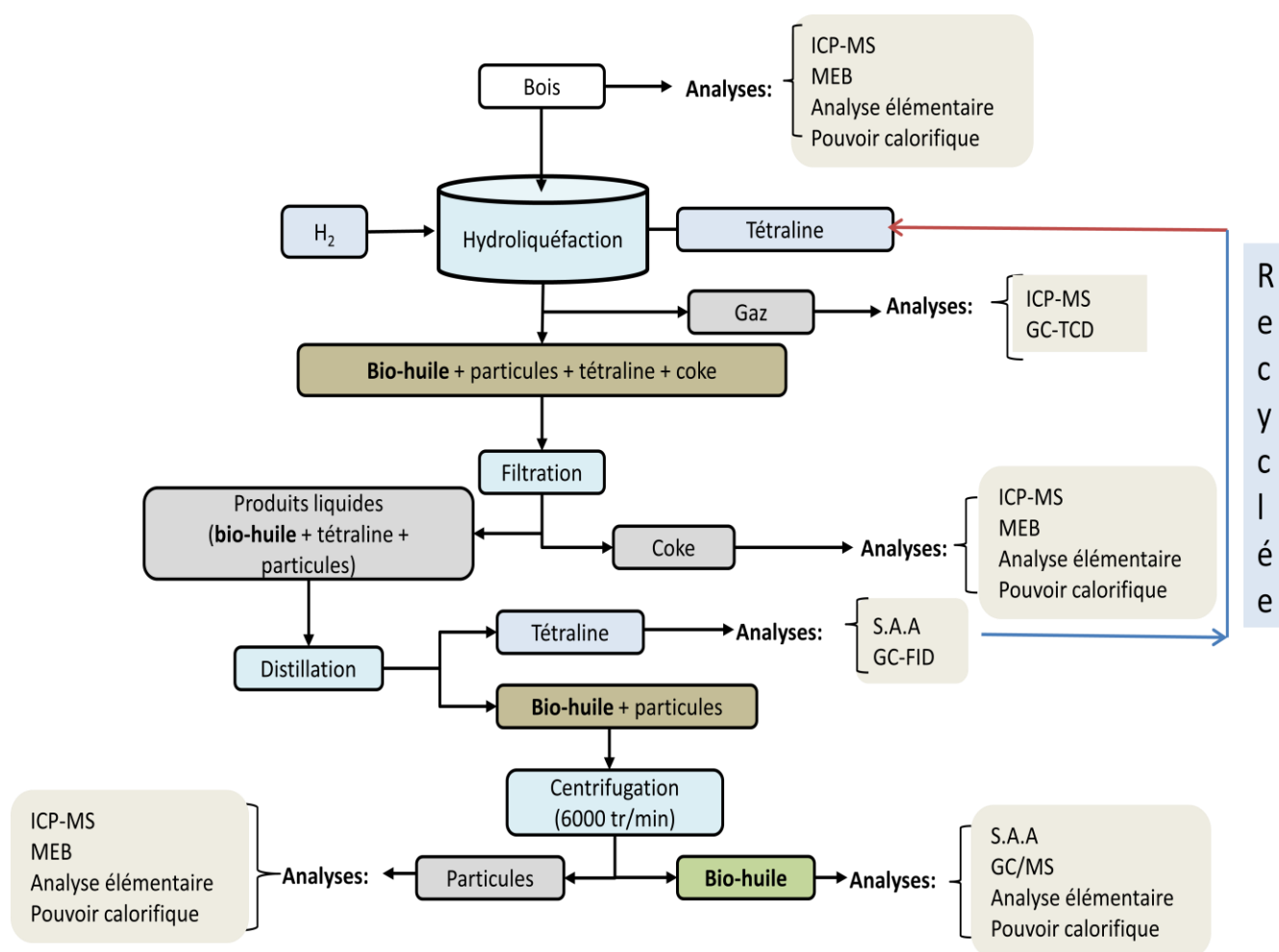


Figure V. 6. Protocole expérimental d’hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB pour la production du biocarburant

III. Mise en œuvre du protocole expérimental

III.1. Caractérisation du bois traité aux sels de CCB

La composition élémentaire, le taux de cendres, le pouvoir calorifique ainsi que la concentration des métaux dans le *Bt-CCB* ont été déterminés. Les résultats sont donnés dans le Tableau V.10.

Tableau V. 10. Caractérisation du bois traité aux sels de CCB

Matière première	Composition élémentaire (%)				Taux de Cendres (%)	PCI (MJ/kg)	Concentration des métaux (mg/g)		
	C	H	N	S			Cu	Cr	B
<i>Bt-CCB</i>	37,99	4,97	-	-	3,49	18,07	15,82	7,73	8,44

III.2. Rendements des produits

Les conditions opératoires utilisées pour la conversion du bois traité aux sels de CCB sont données dans le Tableau V.11. Ces conditions correspondent à celles déterminées au cours de l'optimisation des paramètres opératoires.

Tableau V. 11. Conditions opératoires de l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB pour la production de biocarburant.

Paramètres opératoires	Solvant	Ratio solvant/ <i>Bt-CCB</i>	Pression d'hydrogène	Température	Temps de réaction
Conditions opératoires	tétraline	1/7	16 bars	350°C	60 min

Les rendements en huile, en gaz et en coke sont donnés dans le Tableau V.12.

Tableau V. 12. Rendements des produits d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB aux conditions optimales pour la production de biocarburant

Produits de l'hydroliquéfaction	Huile			Coke	Gaz*	Taux de conversion (%)
	Biocarburant	Tétraline recyclée	Particules solides			
Rendement (%)	56,81	26	7,23	7,96	2	92,04

*Par différence

On observe que le taux de conversion du bois en huile et en gaz est de 92,04%. Celui-ci est proche du taux de conversion obtenu précédemment au cours de l'optimisation des paramètres (90,28%). L'huile a été centrifugée pendant 30 minutes à une vitesse de 6000 tr/min et le taux de particules représente environ 7,23% de la masse du bois traité. De plus, après distillation de l'huile, la tétraline introduite dans le réacteur a été récupérée à hauteur de 92%.

La récupération n'est pas complète à cause de la température d'ébullition de la tétraline (208°C) qui est plus élevée que certains composants de la bio-huile. Ceci rend la distillation difficile. On observe en effet sur l'image suivante (Figure V.7) que la tétraline recyclée est de couleur orangée par rapport à la tétraline vierge qui est transparente.



Figure V. 7. Tétraline recyclée à gauche et tétraline vierge à droite

Par ailleurs, l'analyse de la tétraline recyclée par chromatographie gazeuse par ionisation de flamme (GC-FID) a permis d'établir que la tétraline recyclée a une pureté d'environ 74%. Ce taux d'impureté peut être attribué à la quantité de produits organiques solubles dans tétraline. Ceci contrairement à ce qu'on a pu observer avec la tétraline recyclée dans le cas de l'hydroliquéfaction du charbon.

Dans le Tableau, on constate aussi que le rendement de particules dans les produits liquides équivaut au rendement de coke. Il est donc nécessaire de centrifuger les produits liquides au risque de surestimer son rendement et d'avoir une bio-huile encrassée. Quant au rendement en bio-huile, on constate qu'il correspond à plus de la moitié de la masse de bois introduite dans le réacteur.

III.3. Analyse des produits

III.3.1. Les produits gazeux

Le gaz récupéré après refroidissement du réacteur a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. De plus, l'analyse des métaux dans le gaz a été effectuée.

III.3.1.1. Composition chimique

Les résultats de l'analyse élémentaire sont donnés dans la Figure V.8.

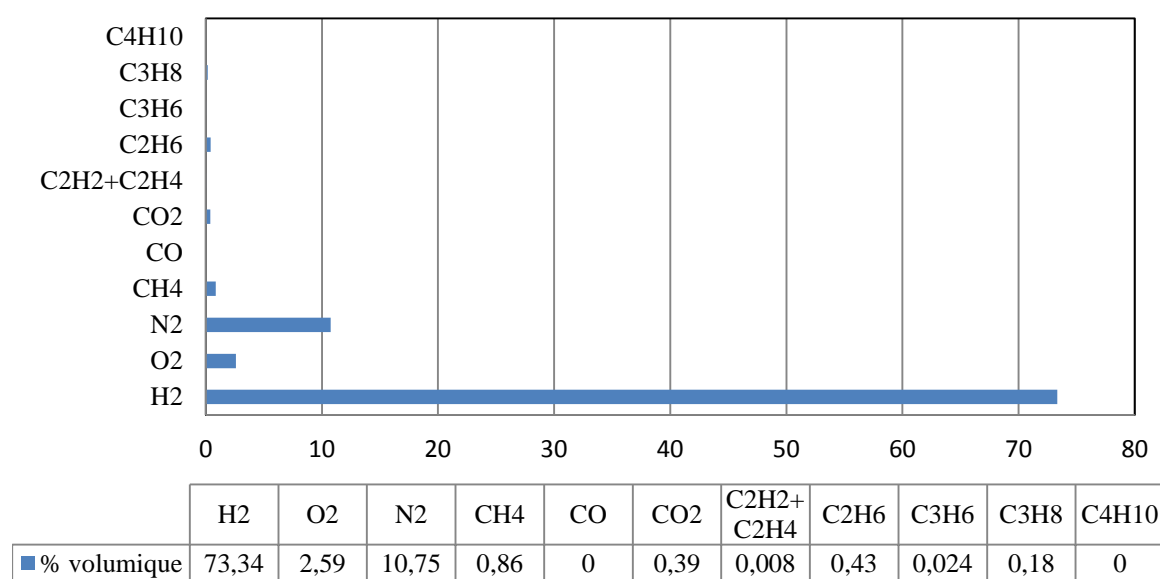


Figure V. 8. Composition chimique des gaz d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB aux conditions optimales

On observe que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène issus de l'hydrogène injecté, de l'air inévitablement aspiré au cours du prélèvement des gaz et l'azote de balayage. Parmi les produits gazeux de réactions qui ont lieu dans le réacteur, on peut noter le CH₄, le CO₂ et le C₂H₆. Le pouvoir calorifique du gaz d'hydroliquéfaction du *Bt*-CCB équivaut à 22,65 MJ/Nm³.

III.3.1.2. Analyse des métaux

Le cuivre et le chrome n'ont pas été détectés dans les deux solutions. Il se pourrait donc que, ces métaux ne soient pas présents dans les gaz mais plutôt dans les produits solides et liquides.

III.3.2 Les produits solides

La caractérisation du coke et des particules a été effectuée. Ensuite leur concentration en cuivre, chrome et en bore a été déterminée.

III.3.2.1 Caractérisation chimique

L'analyse élémentaire et le pouvoir calorifique du coke sont donnés dans le Tableau V.13

Tableau V. 13. Analyse élémentaire des produits solides d'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB

Produits	Composition élémentaire (%)				PCI (MJ/kg)
	C	H	N	S	
Coke	54,25	3,57	0,24	4,50	13,67
Particules solides	73,71	5,66	0,23	-	30,19

Le coke contient du soufre contrairement aux particules solides de l'huile. Ceci laisse à supposer que les sulfates présents dans les sels de CCB forment des composés complexes avec la matière organique mais ils ne se solubilisent pas.

En effet, les sulfates sont des composés très stables chimiquement même sous l'effet de la température. Les particules solides par contre ont des caractéristiques différentes à celle du coke. Il se pourrait qu'elles soient des éléments organiques insolubles dans la tétraline et assimilables à des goudrons.

III.3.2.2. Analyse des métaux

Afin de déterminer la concentration des métaux, les produits solides ont tout d'abord été minéralisés dans l'acide nitrique puis analysés par ICP-MS (cf Chap II. III.2). Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau V.14.

On constate que les métaux sont sous forme de traces dans les particules solides contrairement au coke. En effet, ce dernier, contient environ 24% de cuivre, 36% de chrome et 12% de bore par rapport à la quantité initialement présente dans le bois. Le chrome est le plus concentré dans le coke. Ces résultats confirment que le chrome forme des liaisons fortes avec la lignine du bois.

Tableau V. 14. Concentration des métaux dans les produits solides d'hydroliquéfaction

Métaux	Bois	Coke		Particules	
	Concentration (mg/g)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)
Cuivre	15,82	48,24	24,27	0,022	0,01
Chrome	7,73	34,72	35,75	0,033	0,03
Bore	8,44	12,33	11,62	0,11	0,1

III.3.2.3. Analyse MEB

La Figure V.9 présente l'analyse MEB du bois traité aux sels de CCB et de son coke d'hydroliquéfaction où les images sont prises pour un même grandissement (x 300).

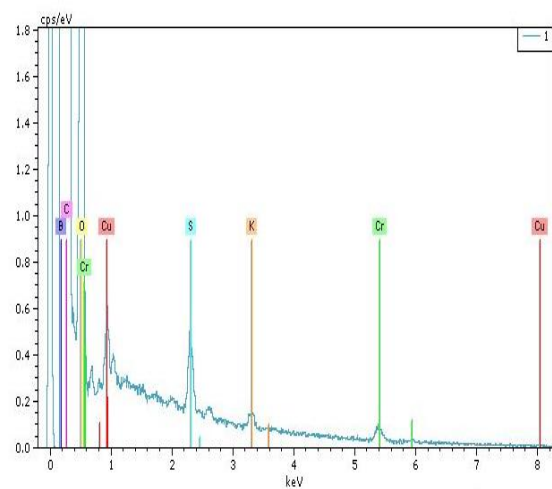
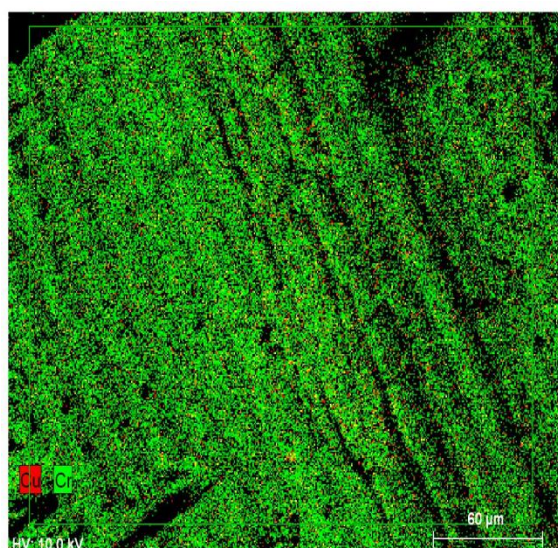
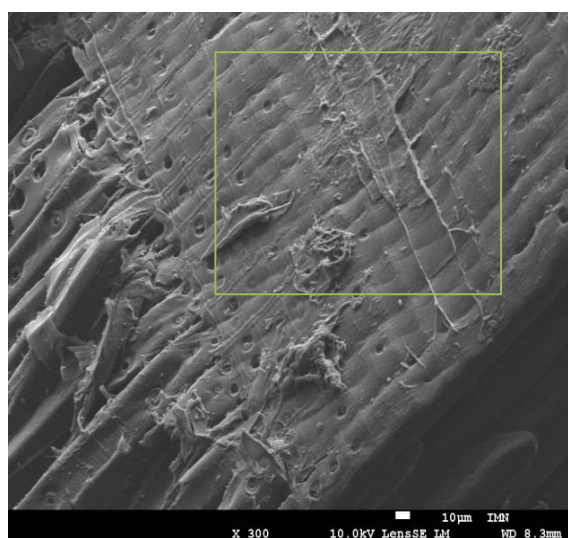
On observe que les fibres du bois sont complètement détruites au cours de l'hydroliquéfaction. De plus, le coke présente une structure spongieuse avec la présence de microsphères à certains endroits. Ces microsphères témoignent des particules solides en formation.

En effet, l'analyse MEB présentée sur la Figure V.10, montrent que les particules solides sont une multitude de microsphères. Ces formes arrondies ne sont certainement pas dues à la dégradation thermique du bois qui se fait plutôt par coupure en tailles disproportionnées. Une étude plus approfondie permettrait de mieux expliquer ces phénomènes.

Par ailleurs, les métaux recouvrent complètement la surface du bois tandis qu'ils sont dispersés de manière aléatoire sur le coke. On identifie aussi sur les spectres, la présence de soufre, de potassium, de l'oxygène et du carbone tout comme dans le bois traité.

Ces résultats montrent que, au cours de l'hydroliquéfaction, la structure du bois est modifiée. Il montre aussi que tous les produits d'imprégnation présents dans le bois ne se concentrent pas de la même manière dans le coke. D'où le taux de rétention des métaux obtenu précédemment.

a) Bois traité aux sels de CCB



b) Coke du bois traité aux sels de CCB

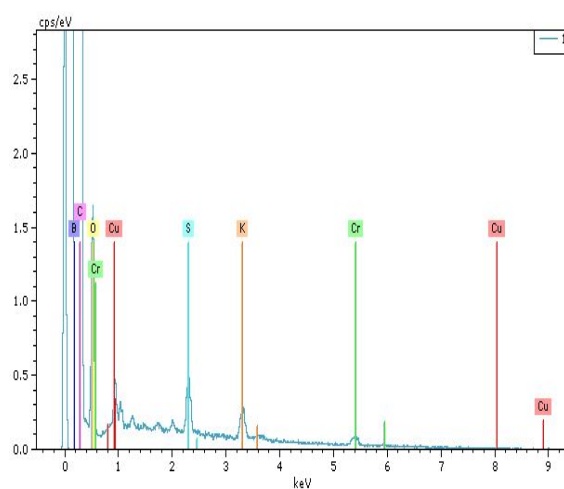
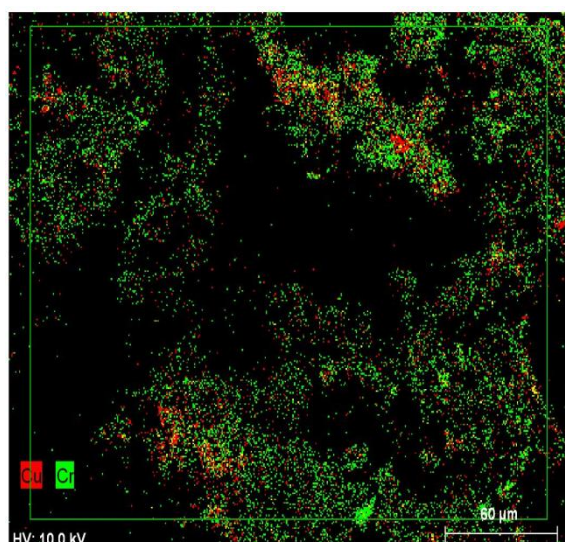
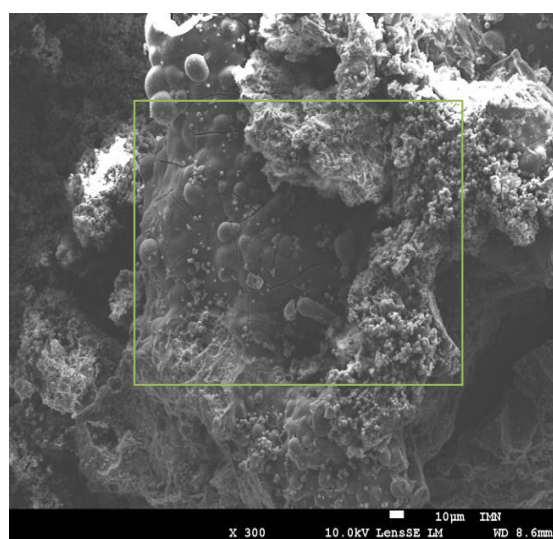


Figure V. 9. Analyse MEB du bois traité aux sels de CCB et de son coke d'hydroliquéfaction

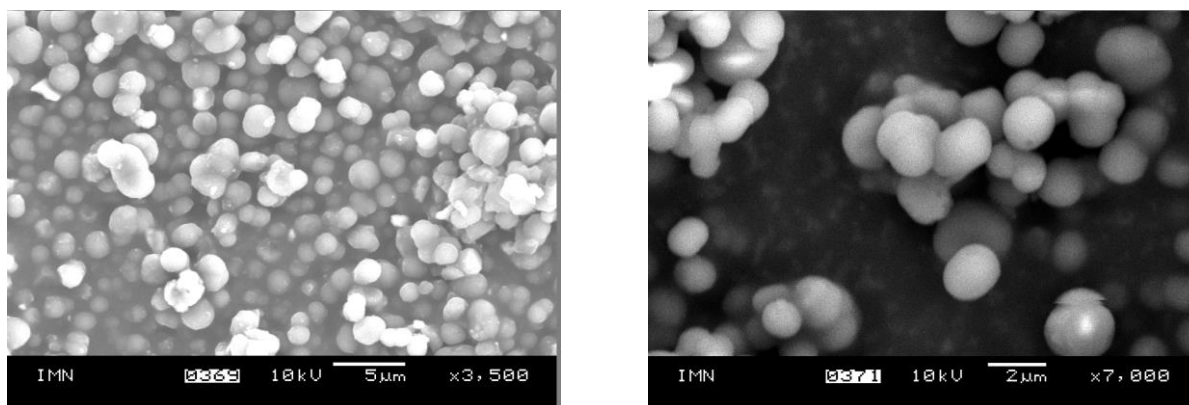


Figure V. 10. Analyse MEB des particules solides de l'hydroliquéfaction du bois traité

III.3.4. Les produits liquides

L'analyse élémentaire a été effectuée sur la bio-huile. De plus son pouvoir calorifique et sa concentration en métaux ont été déterminés.

III.3.4.1. Caractérisation chimique

Les résultats de l'analyse élémentaire et du pouvoir calorifique sont donnés dans le Tableau V.18

Tableau V. 15. Caractérisation de la bio-huile

Carburants	Composition élémentaire (%)					PCI (MJ/Kg)
	C	H	N	S	O*	
Bio-huile	84,54	6,03	0,23	0	9,2	35,25
Bio-diesel	76,70	12,70	-	-	10,60	37,17
Diesel	86	13,3	0,2	0,3	0,2	43,12

*Par différence

On remarque que la bio-huile a une teneur en carbone et en azote proche de celle du diesel tandis que sa teneur en oxygène et son PCI se rapproche du bio-diesel. De plus il ne contient pas de soufre. Ces caractéristiques sur la bio-huile sont encourageantes et rendent le procédé mis en place tout a fait satisfaisant.

III.3.4.2. Analyse des métaux

L'analyse des métaux dans la bio-huile a été effectuée par S.A.A. De plus, pour avoir une homogénéité dans les résultats, le bois traité aux sels de CCB a de même été analysé par S.A.A.

Le taux de rétention des métaux dans la bio-huile a été calculé en fonction de son rendement et de la quantité initiale de métaux dans le bois (cf Chap II.). Ainsi les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.16.

Tableau V. 16. Concentration de métaux dans le biocarburant et la tétraline recyclée

Métaux	Bois	Bio-huile		Tétraline recyclée	
	Concentration (mg/g)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)	Concentration (mg/g)	Taux de rétention (%)
Cuivre	10,55	12,6	67,84	3,99	9,83
Chrome	5,15	5,64	62,21	0,86	4,34

Le taux de rétention du cuivre est supérieur à celui du chrome et du bore autant dans la bio-huile que dans la tétraline recyclée. Ces résultats indiquent d'une part que la tétraline recyclée contient des composés organométalliques solubles et d'autre part que l'extraction des métaux dans la bio-huile doit être effectuée avant toute utilisation.

III.4. Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie permet d'évaluer le gain ou la perte d'énergie d'un procédé. On distingue l'énergie consommée (matière première+ système de chauffage) et l'énergie produite (produits de réactions) (cf Chap II).

Lorsque l'on considère le bois traité comme un déchet, l'énergie qu'il apporte n'est pas comptabilisée et la seule énergie consommée est celle du système de chauffage du réacteur. En effet, l'énergie consommée pour la distillation de l'huile n'a pas été prise en compte ni celle de la tétraline car elle peut être recyclée car elle peut être assurée par l'énergie apportée par les gaz. Cependant, l'hydrogène injecté dans le réacteur correspondant à un volume de 0,01 m³ est comptabilisée.

Par ailleurs, en considérant que ces produits de réaction sont tous valorisables en l'état, le biocarburant contribue à hauteur de 89% dans l'énergie produite. Ainsi, le pouvoir calorifique inférieur et les masses des produits obtenus a permis d'établir le bilan du procédé pour 1kg de bois traité. Les résultats sont reportés dans le Tableau V.17. On peut constater que le bilan d'énergie est positif avec un gain d'environ 7,45 MJ.

Tableau V. 17. Bilan d'énergie sur le procédé d'hydroliquéfaction du bois traité

	Energie consommée (MJ)	Energie produite (MJ)
Energie électrique	15	
Bio-huile	-	20,02
Coke+particules	-	2,12
Gaz	0,14	0,45
Bilan	15,14	22,59
	+7,45	

Lorsque les résultats sont comparés à ceux de l'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse du bois traité (4,61 MJ) (Tableau chap IV), on s'aperçoit que le gain d'énergie est plus important dans le cas présent. La différence entre les deux procédés est essentiellement due au chemin thermochimique mis en œuvre (hydroliquéfaction et pyrolyse + hydroliquéfaction/) et à la quantité de biocarburant produit par rapport à la quantité de bois initiale. On note toute fois que ces biocarburants ont des pouvoirs calorifiques très proches (respectivement 35,25 et 37,91 MJ/kg).

III.5. Bilan des métaux

Le bilan des métaux sur tout le procédé est schématisé sur la Figure V.11 en fonction des taux de rétention. En effet il est plus facile d'utiliser le taux de rétention exprimé en pourcentage car il prend en compte le rendement des produits.

On peut remarquer que le bois traité, les produits d'hydroliquéfaction et la tétraline recyclée ont été pris en compte. Ainsi, le bilan sur tous les métaux est complet. On note toute fois que, le bore n'ayant pu être analysé dans le bio-huile et la tétraline recyclée. On suppose, qu'il doit être d'un ordre de grandeur proche du chrome et du cuivre (soit $\approx 75\%$ dans le bio-huile et $\approx 13\%$ dans la tétraline recyclée). Ceci, par différence avec le taux de rétention dans les produits solides.

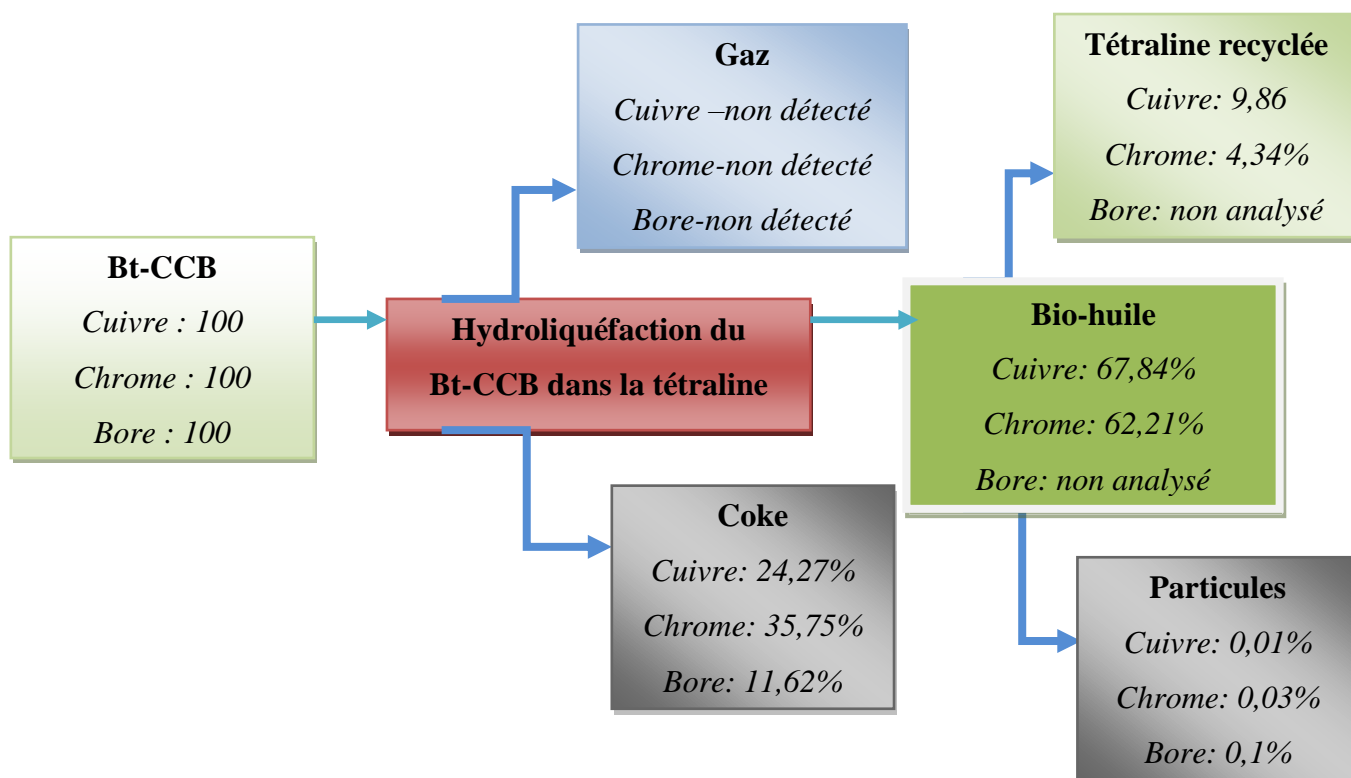


Figure V. 11. Schéma du bilan des métaux sur l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB aux conditions opératoires optimales.

On note un taux de rétention total des métaux supérieur à 100%. Ces différences sont certainement liées au protocole d'analyse présenté dans le chapitre précédent. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec l'hydroliquéfaction catalytique du charbon de pyrolyse du bois traité aux sels de CCB en présence de l'alumine.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre l'hydroliquéfaction du bois traité aux sels de CCB a été étudiée afin d'optimiser le bilan d'énergie de la conversion des déchets de bois traités en bio-huile. L'étude paramétrique a mis en évidence les influences des paramètres opératoires sur le rendement des produits, leurs caractéristiques chimiques ainsi que sur leur concentration en métaux. On peut noter que:

- Les solvants polaires comme l'éthanol sont de bons solvants pour la conversion du bois traité en produits liquides. Cependant ces produits sont très volatiles.
- Le ratio massique bois traité/solvant a très peu d'influence dans le domaine d'étude choisi.
- L'utilisation de l'hydrogène comme gaz réducteur améliore la conversion du bois traité en produits liquides.
- Le taux de conversion du bois traité (en produits liquides et gazeux) augmente avec la température finale de la réaction.

Les conditions opératoires optimales déterminées pour la production de la bio-huile sont: le solvant- tétraline, le ratio bois traité/tétraline -1/6, la pression d'hydrogène-16 bars, la température de réaction-350°C et le temps de réaction-60 minutes

L'application de ces conditions opératoires optimales a montré que les métaux sont répartis entre les produits liquides et solides de l'hydroliquéfaction. Dans le bio-huile, les taux de rétention de cuivre, de chrome et de bore sont respectivement de l'ordre de 67,84%, 62,21% et 75%.

Le bilan d'énergie du procédé mis en œuvre indique un gain d'énergie d'environ 7,45 MJ essentiellement attribué au bio-huile dont le PCI est de 35,25MJ/kg.

En comparant ces résultats à ceux obtenus par hydroliquéfaction du charbon, on conclut que, pour les déchets de bois traités, le chemin thermochimique recommandé en termes de gain d'énergie et de la simplicité du procédé est l'hydroliquéfaction directe. Néanmoins, on note que, avec l'utilisation de catalyseur (Al_2O_3), la combinaison des processus de pyrolyse et de l'hydroliquéfaction devient intéressante car le gain d'énergie est de 9,6MJ.

Toutefois, quel que soit le chemin thermochimique emprunté (hydroliquéfaction ou pyrolyse + hydroliquéfaction) un traitement préalable d'extraction des métaux doit être effectué avant toute utilisation de la bio-huile.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail de thèse avait pour objectif de mettre en œuvre un procédé de valorisation énergétique des déchets de bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore) par voies thermochimiques. Le choix de la voie thermochimique s'est porté sur la *pyrolyse* afin de réduire la quantité de déchets en concentrant les métaux dans la phase solide et sur *l'hydroliquéfaction* pour la production d'une bio-huile.

La mise en œuvre de ces procédés a suscité plusieurs questions en amont autour de la matière première. Il s'agissait de comprendre avant tout, l'influence des sels de CCB et du procédé d'imprégnation sur le comportement thermique du bois. Ainsi, au moyen de l'analyse thermogravimétrique réalisée dans les conditions de pyrolyse lente, les principaux résultats obtenus sont les suivants:

- *Le cuivre, le chrome et le bore catalysent la dégradation massique du bois traité*
- *L'intervalle de température de dégradation massique du bois non traité est entre 300°C et 400°C tandis que celui du bois traité se situe entre 220°C et 400°C*
- *Les réactions de dégradation massique les plus intenses se déroulent autour de 300°C et 370°C.*
- *Ces résultats sont valables quelque soit le procédé d'imprégnation (par trempage ou sous pression) appliqué pour le traitement du bois.*

Toutefois, pour la suite des travaux, le bois traité sous pression a été expérimenté. En effet, l'imprégnation du bois sous pression est le procédé appliqué dans l'industrie du bois traité.

Pour une meilleure compréhension du comportement thermique du bois traité, nous avons effectué la pyrolyse lente du bois traité à 300°C et à 370°C pour un temps de séjour de 20 minutes et de 30 minutes. Les résultats indiquent que :

- *La pyrolyse à 300°C donne le rendement de charbon le plus élevé et le plus concentré en métaux.*

- Le temps de réaction influence très peu la concentration des métaux dans le charbon obtenu à 300°C. A l'inverse, lorsque la température finale de pyrolyse est de 370°C, le temps de réaction a une grande influence sur la concentration des métaux.
- Le pouvoir calorifique du charbon produit à 300°C et 30 minutes est plus élevé que celui produit à 300°C et 20 minutes.

A partir de ces résultats, nous concluons que la pyrolyse effectuée à 300°C pendant 30 minutes est un bon compromis pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités. En effet, la masse du bois traité est réduite à 45,5% en résidu carboné. Ce charbon a un pouvoir calorifique inférieur de 29MJ/kg et contient 100% de chrome, 91% de cuivre et 85% de bore par rapport à la quantité initialement présente dans le bois traité.

De plus, avec sa teneur en oxygène d'environ 24%, le charbon peut être converti en bio-huile par hydroliquéfaction. Les gaz quant à eux, sont combustibles (10 MJ/Nm³) et peuvent être brûlés afin d'alimenter le réacteur en énergie. En ce qui concerne la phase liquide, elle est essentiellement aqueuse. Au regard de ces résultats, le premier objectif est atteint.

L'hydroliquéfaction du charbon de bois traité avec et sans catalyseur ainsi que l'hydroliquéfaction appliquée directement sur le bois traité a été mise en œuvre. Les paramètres expérimentaux: le ratio massique charbon ou bois/ tétraline, la température finale de réaction, la pression d'hydrogène injectée et le temps de réaction ont été optimisés pour la production de la bio-huile.

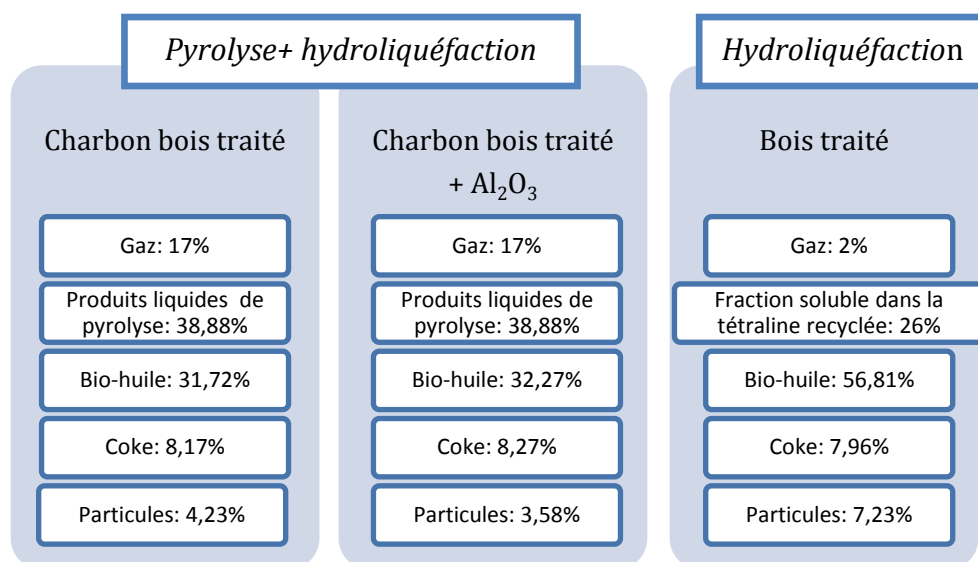
Le Tableau ci-dessous, résume les conditions opératoires optimales déterminées, le rendement de la bio-huile produite ainsi que ses caractéristiques, sa concentration en métaux et le bilan d'énergie de sa production. En observant ces résultats, il apparaît que :

- Le cuivre, le chrome et le bore sont présents dans la bio-huile quelque soit la voie de valorisation énergétique empruntée.
- Le rendement de bio-huile est plus élevé lorsque le l'hydroliquéfaction est faite directement sur le bois traité.
- La bio-huile produite à partir du bois traité contient plus de métaux et présente un pouvoir calorifique légèrement inférieur dû certainement à sa teneur en oxygène plus élevée que celle obtenue à partir du charbon de bois traité.

- En l'absence de catalyseur, le bilan d'énergie de production de la bio-huile est meilleur à partir du bois traité qu'à partir du charbon.
- L'utilisation de catalyseur (Al_2O_3) permet d'améliorer la qualité de bio-huile dérivée du charbon de bois traité. De plus, son bilan d'énergie est le plus élevé.

Indicateurs de performance		Bio-huile		
		<i>Pyrolyse+Hydroliquéfaction</i>		<i>Hydroliquéfaction</i>
		Charbon de bois traité		Bois traité
		Sans Al_2O_3	avec Al_2O_3	
Conditions opératoires		1/10 - 350°C 48 bars - 60 min	1/10 - 350°C 48 bars-30 min	1/7 - 350°C 16 bars - 60 min
Rendement par rapport au bois traité (%)		31,72	32,27	56,81
%C		87,43	86,52	84,54
%H		6,19	9,73	6,03
%N		0,45	0,25	0,23
%S		-	-	-
%O		5,93	3,5	9,2
Ratio H/C		0,85	1,35	0,86
PCI (MJ/Kg)		37,21	39,23	35,25
Bilan de métaux	Cu (%)	42,71	61,46	67,84
	Cr (%)	35,18	59,95	62,21
	B (%)	56,27	53,29	75
Bilan d'énergie (MJ)		+3,61	+9,6	+7,45

Compte tenu de toutes ces observations, le choix de la voie de valorisation énergétique la plus appropriée ne peut se faire qu'en fonction du bilan de matière et du bilan d'énergie. Ci-dessous, le bilan de matière calculé sur la base de la masse de bois traité initiale.



Au regard de tous ces résultats, du point de vue énergétique, le procédé de valorisation énergétique le plus adapté est la combinaison de la pyrolyse et de l'hydroliquéfaction en présence de catalyseur (Al_2O_3). Cependant, en termes de rendement en bio-huile, l'hydroliquéfaction directe sur le bois traité est recommandée. Ainsi un compromis doit être fait en fonction des besoins et des objectifs de l'utilisateur.

D'autre part, dans nos travaux d'étude, on s'est intéressé à identifier et mettre en évidence les mécanismes réactionnels de pyrolyse et d'hydroliquéfaction du bois traité. Il en résulte que:

- Les sels de CCB liés au bois empêchent le gaz et les matières volatiles de s'échapper au cours des deux processus thermochimiques.
- L'hydrogène injectée dans le réacteur au cours de l'hydroliquéfaction participe à la conversion du bois(ou du charbon) en produits liquides en favorisant des réactions secondaires à la fois en phase gazeuse (les matières volatiles entre elles) mais aussi à la surface des particules de bois en pleine transformation.
- la formation et la consommation du monoxyde de carbone sont au cœur des réactions de conversion du bois traité et de son charbon de pyrolyse et s'accompagnent d'une augmentation des espèces hydrocarbonées dans la phase gazeuse.
- Un mécanisme réactionnel de la dégradation progressive du charbon en présence et en absence de catalyseur a été proposé.

Perspectives

Nos travaux de recherche donnent lieu à plusieurs perspectives dans des domaines d'étude variés. Les premières sont liées à la bio-huile :

- Plusieurs méthodes d'extraction de métaux relevant aussi bien de la chimie, de la physique ou de la biologie peuvent être utilisées. Une première étude bibliographique a été déjà faite et on distingue : la précipitation chimique, l'électrocoagulation, l'extraction par échange d'ions, l'extraction par adsorption ainsi que les procédés membranaires ou l'extraction par les bactéries. *De toutes ces méthodes, l'extraction par précipitation chimique à la chaux (CaOH) est la plus répandue et la moins coûteuse.*
- Une caractérisation plus approfondie sera sans doute nécessaire à l'utilisation de la bio-huile comme biocarburant.

D'autres perspectives, concernent la voie de valorisation énergétique:

- Utiliser les catalyseurs dans le cas de l'hydroliquéfaction du bois traité
- Augmenter la puissance de chauffe du réacteur et améliorer les conditions opératoires pour une conversion totale du charbon ou du bois traité afin de concentrer les métaux dans une seule phase.
- Tester le procédé sur les bois traités provenant de déchetteries en vue d'une application à plus grande échelle.

Par ailleurs, les méthodes d'analyses complexes développées tout au long de nos travaux nécessitent d'être exploitées. De plus, l'amélioration du dispositif expérimental d'hydroliquéfaction sur la récupération des produits doit être étudiée.

Pour terminer, une étude plus approfondie des mécanismes réactionnels de pyrolyse et d'hydroliquéfaction des bois traités est d'un grand intérêt.

Bibliographie

- [1] V. Ripellin. Optimisation des paramètres durée et température d'un traitement thermique du bois-Modification des propriétés d'usage du bois en relation avec les modification physico-chimiques et ultra structurales occasionnées par le traitement thermique. Mémoire de thèse. Spécialité génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. 2006.
- [2] C. Vidal, S. Lucas, A. Hamonic. Bois-énergie: les forêts ont de la ressource. L'IF, septembre 2005.
- [3] Da Silva Perez Denilson. Caractérisation d'espèces résineuses et feuillues pour la mise en pâte kraft. Informations-forêt, N°735, ISSN 0336-0261, AFOCEL 2006.
- [4] F.T. Ndiaye. Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone-recherche des conditions optimales de fonctionnement. Mémoire de thèse. Spécialité génies des procédés et des produits. Institut National Polytechnique de Lorraine. 2008.
- [5] C. Couhert. Pyrolyse Flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composé-production de gaz de synthèse. Mémoire de thèse. Spécialité énergétique. Ecole des Mines de Paris. 2007.
- [6] P. Rousset. Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour les bois traités par haute température : de la microparticule au bois massif. Mémoire de thèse Spécialité sciences forestières et du bois. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts. 2004.
- [7] A. Elabed. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois de d'arganier- Application à l'élaboration de charbon actif par l'activation chimique à l'acide phosphorique. Mémoire de thèse, spécialité chimie-physique. Université Mohammed V-AGDAL. 2007
- [8] P. Girods. Procédés multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules. Mémoire de thèse, spécialité sciences du bois. Université Henri Poincaré Nancy I. 2008
- [9] K. Belzile. Développement d'une approche intégrée pour la gestion des rebuts de bois au Québec. Mémoire de maîtrise, spécialité sciences de l'environnement. Université de Québec à Montréal. 2007

- [10] F. Lyon. Amélioration de la durée de vie d'essences de bois peu durables à l'aide d'un traitement combiné de borates/huiles végétales. Mémoire de thèse, spécialité mécanique. Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc. 2007
- [11] E. Lecoq. Traitement préventif antifongique du pin maritime par post décharge DBD à la pression atmosphérique et étude de l'action directe des post-décharges sur les champignons de bleuissements du bois. Mémoire de thèse, spécialité physique. Université de Pau et des Pays de l'Adour. 2009
- [12] R. Belalia. Synthèse d'un biocide par modification chimique de chitosane : préservation du bois, préservation des aliments. Mémoire de thèse, spécialité sciences du bois. Cotutelle Université Bordeaux I et Université Hassan II- Ain Chock Maroc. 2006
- [13] K. Archer and S. Lebow. Wood preservation. In primary Wood Processing Principles and Practice, chapter 9, 2^{ème} edition, 2006, pp 297-338.
- [14] T. Townsend and H. Solo Gabriel. Potentiel concerns and impacts of CCA treated wood for the waste to energy industry. Environmental impacts of preservative treated wood, Florida, 2003.
- [15] A. Janin. Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté. Mémoire de thèse, spécialité science de l'eau. Université de Québec, Institut national de la recherche scientifique-Centre Terre, Eau et Environnement. 2009
- [16] A. Pizzi. The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives. IV. Fixation of CCA to wood. J. Polym. Sci., Vol 20, pp 739-764, 1982.
- [17] http://www.thermya.com/index_thermya.php consulté le (13/04/2010)
- [18] M. Crosnier. Les quantités de déchets produits et éliminés en France en 2004. Institut Français de l'Environnement. Dossier IFEN N° 12, 2008.
- [19] <http://www.cd2e.com/node/273> consulté le 29/02/2012
- [20] V. Gramont et P. Rotureau. Les réglementations relatives aux déchets industriels dangereux. Rapport d'étude N° 74968, laboratoire d'évaluation des matières dangereuses, INERIS. 2006
- [21] L. Helsen, E. Van den Bulk. Review of thermochemical conversion processes as disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste. Environmental Pollution, Vol 134, pp 301-314, 2005.
- [22] Observatoire Régional de la Santé Nord-Pas-de- Calais. Les déchets et la santé. 2010

- [23] Trada Technology and Environs Consulting Ltd. Options and Risk Assessment for treated wood waste. The Waste and Resources Action Programme, Wrap N° 09W00, 2005.
- [24] FCBA-ADEME. Etude de la qualification des déchets de bois traités et souillés en combustibles. Rapport Final, convention n°0901C0082. Juin 2009-Aout 2010
- [25] T. Kakitani, T. Hata, T. Kajimoto, Y. Imamura. A novel extractant for removal of hazardous Metals from preservative-treated wood waste. *Journal of Environmental Quality*, vol 35, pp 912-917, 2006.
- [26] J.A. Cornfield, S. Vollam and P. Fardell . Recycling and Disposal of Timber Treated with Waterborne Copper Based Preservatives. International Research Group on Wood Preservation. 24th Annual Meeting, Orlando, 16th – 20th may. 1993
- [27] F. K. M. Kazi and P.A. Cooper. Chemical extraction and recycling of CCA treated wood and treatment plant wastes. Paper in Preparation for Can. Wood Preservation Association Conference, Vancouver, B. C. Oct 25th – 26th, cited in Cooper, P. A. (1999) Future of Wood Preservation in Canada – Disposal Issues. 20th Annual Canadian Wood Preservation Association Conference, Vancouver BC. Oct. 25-26. 1999
- [28] F. K. M. Kazi and P. A. Cooper. Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood. *Waste Management*, Vol 26, pp 182-188, 2006.
- [29] S. N. Kartal, Removal of copper, chromium and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. *Waste Management*, Vol 23, pp 537-546. 2003
- [30] U. C. Yildiz, D. Toksoy and E. D. Gezer. Economic analysis of the chemicals used on remediation copper chromium and arsenic from out-of-service poles in Turkey. International Research Group on Wood Preservation, 35th annual Meeting, Ljubljana, Slovenia 6-10 June. 2004
- [31] S. N. Kartal, T. Kakitani et Y. Imamura. Bioremediation of CCA-C treated wood by *Aspergillus Niger* fermentation. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, Vol 62, pp 64-68. 2004
- [32] S. N. Kartal, E. Munir, T. Kakitani et Y. Imamura. Bioremediation of CCA-treated wood by brown-rot fungi *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana*, and *Laetiporus sulphureus*. *J. of Wood Sci.*, Vol 50, 182-88. 2004
- [33] C.A. Clausen et R.L. Smith. Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, Vol 20 pp 251-257. 1998
- [34] C. Clausen. Improving the two-step remediation process for CCA-treated wood: Part I. Evaluating oxalic acid extraction. *Waste Manag.*, Vol 24, pp 401-405. 2004

- [35] R. Sierra-Alvarez. Fungal bioleaching of metals in preservative-treated wood. *Process. Biochem.*, Vol 42, pp 798-804. 2007
- [36] A. B. Ribeiro, E.P. Mateus, L.M. Ottosen et G. Bech-Nielsen. Electrodialytic Removal of Cu, Cr, and As from Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste. *Environ. Sci.Technol.*, Vol 34 , pp 784-788. 2000
- [37] I.V. Christensen, A.J. Pedersen, L.M. Ottosen et A.B. Ribeiro. Electrodialytic Remediation of CCA-Treated Waste Wood in a 2 m³ Pilot Plant. *Sci. of the Tot. Environ.* Vol 364 , pp 45-54. 2006
- [38] A. J. Pedersen, I.V. Kristensen, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro et A. Villumsen. Electrodialytic Remediation of CCA-Treated Waste Wood in Pilot Scale. *Eng. Geol.*, Vol 77 pp 331-38. 2005
- [39] L. M. Ottosen L.M., A.J. Pedersen, I.V. Kristensen et A.B. Ribeiro. Removal of arsenic from toxic ash after combustion of impregnated Wood. *J. De Physique IV*.Vol 107, pp 993-96. 2003
- [40] L. Lin and C. Y. Hse. Liquefaction of CCA-treated wood and elimination of metals from the solvent by precipitation. *Holzforschung*, Vol 59, pp 285-288, 2005
- [41] W.J. Catallo, T.F. Shupe and R.P. Gambrell, Hydrothermal treatment of CCA and Penta-treated wood. *Wood and Fibre Science*. Vol 36, pp. 152 – 160. 2004
- [42] J. S. Wang and K. Chiu. Extraction of chromated copper arsenate from wood wastes using green solvent supercritical carbon dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 158, pp 384-391, 2008.
- [43] Y.Takeshita, Y. Sato and S. Nishi. Supercritical Fluid Extraction of Toxic Metals from Woods Containing Preservatives. *First International Symposium on Environmentally Conscious design and Inverse manufacturing*, Tokyo. 1999
- [44] G. Labat. Alternative technologies for wood waste recycling. Part A: Supercritical Extraction of PAH Compounds from Wood Waste. *The International Research Group on Wood Preservation*, Cannes. 1998
- [45] L. Helsen. The chaterm process, what's in the name? *Waste Management*. Vol 29(5), pp 1649-1657. 2009
- [46] S. Gan, Y.R. Goh, P.J. Clarkson, A. Parracho, V. Nasserzadeh and J. Swithenbank. Formation and elimination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from municipal solid waste incinerators. *Combustion Science and Technology*. pp. 103-124. 2003.

- [47] D.Lenoir, A.Wehrmeier, S.S. Sidhu and P.H. Taylor. Formation and inhibition of chloroaromatic micropollutants formed in incineration processes. *Chemosphere*. pp. 107-114. 2001.
- [48] N.W. Tame, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy. Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood. *Progress in Energy and Combustion Science*, pp 384-408. 2007.
- [49] B.K. Gullett and K. Raghunathan. Reduction of Coal-Based Metal Emissions by Furnace Sorbent Injection. *Energy & Fuels*. pp. 1068-1076. 1994.
- [50] R.A. Jadhav and L.S. Fan. Capture of gas-phase arsenic oxide by lime: Kinetic and mechanistic studies. *Environmental Science & Technology*. pp.794-799. 2001.
- [51] C.Y. Wu and T. A. Barton. Thermodynamic Equilibrium Analysis to Determine the Potential Sorbent Materials for the Control of Arsenic Emissions from Combustion Sources. *Environmental Engineering Science*, 18(3): pp. 179-192. 2001.
- [52] <http://www.ineris.fr/aida>. Arrêté du 20/09/02 consulté le 13/04/2012.
- [53] T. Syrjanen and E. Kangas. Recycling of pressure impregnated timber and preservatives incineration techniques. IRG Symposium: Environment and Wood Preservation. 2001.
- [54] J. Sipila, M. Zevenhoven, R. Zevenhoven. Combined thermal treatment of CCA-wood waste and municipal sewage sludge for arsenic control. Abo Akademi University. Report 2007.
- [55] K. L. Froese and O. Hutzinger. Polychlorinated benzene, phenol, dibenzo-pdioxin, and dibenzofuran in heterogeneous combustion reactions of acetylene. *Environmental Science & Technology*. p. 998-1008. 1996.
- [56] G. Antonini, M. Hazi. Pyrolyse-Gazéification des déchets solides. Etude ADEME-PROCEDIS. Juin 2004.
- [57] S. Angstrom, L. Lindman, < Energy from biomass and wstes>, Institute of Gas Technology, Ed. D. L. Klass, Florida. 1981
- [58] O. Kristensen. Gasification of CCA impregnated wood. Handling of Impregnated Waste Wood. 2002.
- [59] N. Mrad. Valorisation des déchets graisseux de poisson en biocombustible pour moteur diesel. Mémoire de thèse, spécialité génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes. 2011.
- [60] A. Pinheiro. Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles. Mémoire de thèse, spécialité chimie. Université Claude Bernard-Lyon I. 2008

- [61] T. Bridgwater. Biomass pyrolysis. Biomass and Bioenergy, Vol 31, pp 7-18
- [62] F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian, Etude de la pyrolyse lente de l'eucalyptus marocain par analyse thermique: study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, Vol. 284 (2), p.341-349,1996.
- [63] Q. Fu, D.S. Argiropoulos, D. C. Tilotta and L. A. Lucia. Understanding the pyrolysis of CCA treated wood; Part1 effect of metal ions. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 81, pp 60-64. 2008.
- [64] G.N. Richards, G. Zheng. Influence of metal ions and salts on products from pyrolysis of woods: application to thermochemical processing of newsprint and biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 21, pp 133-146. 1991.
- [65] Q. Wang, J. Li, J.E. Winandy. Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood. *Wood Science and Technology*, Vol 38, pp 375-389, 2004.
- [66] A. Zhurinsk, J. Zanderson, G. Dobeles. Slow pyrolysis studies for utilization of impregnated waste timber materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 74, pp 434-444. 2005.
- [67] L. Helsen and A. Hacala. Formation of metal agglomerates during carbonization of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste: comparison between a lab scale and an industrial plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, B137, pp 1438-1452. 2006.
- [68] Q. Fu et al.. Products and functional group distributions in pyrolysis oil of chromated copper arsenate treated CCA; as elucidated by gas chromatography and a novel PNMR based method. *Industrial and engineering chemistry research*, Vol 46: p.5258-5264. 2007.
- [69] L. Helsen and E. Van den Bulk. Metal retention in the solid residue after temperature pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *Environmental Engineering Science*, Vol 20, pp 569-580, 2003.
- [70] S. Welthe, D. Mejer, J. Moltran and O. Faix. The impact of wood preservative on the flash pyrolysis of biomass, in the development in thermochemical biomass conversion. *Blackie and academic and professional: London*, Vol 1, pp 206-219, 1997.
- [71] H. Kafrouni. Liquéfaction directe du bois. Mémoire de thèse, spécialité génie chimique. Vandoeuvre -les-Nancy, INPL. 1982
- [72] Sid-Ahmed Rezzoug, R. Capart. Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene glycol and catalytic hydrotreatment. *Applied Energy*, Vol 72, pp 631-644, 2002.

- [73] R. Beauchet, L. Pinard, D. Kpogbemabou, J.Laduranty, L. Lemee, J.L. Lemberon, F. Bataille, P. Magnoux, A. Ambles, J. Barbier. Hydroliquefaction of green wastes to produce fuels.
- [74] M. Diack. Hydroliquefaction du charbon-méthodes analytiques d'évaluation de l'activité catalytique. Mémoire de thèse, spécialité chimie moléculaire. Université de Metz-Paul Verlaine. 1990
- [75] J.B. Agnew, W.R. Jackson, F.P. Larkins, D. Rash, D.E.Rogers, P.Thewlis, R.White. Hydroliquefaction of Victorian brown coal in a continuous reactor- Effects of residence time, temperature and catalysts on conversion. *Fuel*, Vol 63, pp 147-152, 1984
- [76] I. Ahmad, M. Arsala Khan, M. Shakirullah, M. Ishaq, R. Ahmad, H. Ur Rehman, S. Ur Rehman. Study on influence of catalysts on product distribution during liquefaction of Pakistan coal. *Energy Conversion and Management*, Vol 48, pp 2502-2507, 2007.
- [77] C. Bengoa, J. Font, A. Moros, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Giralt. Influence des catalyseurs sur le cotraitement d'un lignite de Berguada avec un résidu de distillation sous vide. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol 52, pp 61-71, 1997.
- [78] J.M. Moffat, R.P. Overend. Direct liquefaction of wood through solvolysis and catalytic hydrodeoxygenation: an engineering assessment. *Biomass*, Vol 7, pp 99-123, 1985.
- [79] C. Bestue-Labazuy, N. Soyer, C. Bruneau, A. Brault. Wood liquefaction with hydrogen or helium in the presence of iron additives. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol 63, pp 634-638, 1985.
- [80] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol 13, pp 253-259, 1998.
- [81] H. Pan, C-Y Hse, R. Gambrell, T.F. Shupe. Fractionation of heavy metals in liquefied chromated copper arsenate (CCA)-treated wood sludge using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Chemosphère*, Vol 77, pp 201-206, 2009.
- [82] D. Ballerni. Les biocarburants: états des lieux, perspectives et enjeux du développement. IFP publications, éditions TECHNIP, pp 241-242, 2006.
- [83] J.Akhtar, S.A.Nor Aishah. A review of process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, vol 15, pp 1615-1624, 2011
- [84] L. Zhenghang et Z. Fu-Shen, Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, vol 49, pp 3498-3504, 2008.

- [85] D.Cagniant, D.Dumay, M.Schneider,J.V.Weber. Analysis and solvolysis of pitches: comparison between high and low temperature pitches. Fuel Vol. 68, pp 1123-1128, 1969
- [86] I.Rafiqul, B. Lugang, Y. Yongjie, L. Tingshen. Study of co-liquefaction of coal and bagasse by factorial experiement design method. Fuel Processing Technology, Vol 68, pp 3-12, 2000.

Espérance S. SENG KIESSE

Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermochimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction)- Application aux bois traités aux sels de CCB

Energy recovery of CCB-treated wood using thermo chemical processes (pyrolysis and hydroliquefaction) - Application to CCB-treated wood

Résumé

Les déchets de bois traités représentent 27% du gisement des déchets dangereux en France. Ces déchets sont incinérés dans des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Néanmoins, leur incinération nécessite des équipements robustes et coûteux pour le lavage des gaz et des fumées toxiques. Dans ce contexte, le présent travail a pour objectif d'élaborer et de mettre en œuvre d'autres voies de valorisation énergétique des déchets de bois traités par des procédés thermochimiques. Pour cela, les procédés de pyrolyse et d'hydroliquéfaction ont été mis en œuvre principalement pour la valorisation énergétique des déchets de bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore) qui représentent 8750 tonnes/an en France. Le bois imprégné de sels de CCB dans nos laboratoires conformément au traitement industriel, a été étudié afin de maîtriser le bilan des métaux dans les différents produits de pyrolyse et d'hydroliquéfaction. Une étude préliminaire de son comportement thermique a été menée par analyse thermogravimétrique dans le but de déterminer l'intervalle de température effectif à sa dégradation massique. Dans cet intervalle de température, les paramètres expérimentaux de pyrolyse lente ont été optimisés pour piéger les métaux dans le charbon. Par la suite, une étude paramétrique par la méthode des plans d'expérience a été réalisée pour la conversion du charbon en bio-huile. De plus, l'optimisation de l'hydroliquéfaction pour la conversion du bois traité en bio-huile a été effectuée. Les résultats montrent que les métaux initialement présents dans le bois traité sont répartis entre la bio-huile et le coke quelque soit la voie de valorisation énergétique empruntée (hydroliquéfaction/pyrolyse+hydroliquéfaction). Cependant la bio-huile présente des caractéristiques proches de celles des biodiesels. L'utilisation de catalyseur au cours de l'hydroliquéfaction du charbon de pyrolyse améliore non seulement la qualité de la bio-huile mais aussi le bilan d'énergie sur le procédé.

Mots clés

CCB, bois traité, liquéfaction, pyrolyse, ATG, catalyseurs

Abstract

The amount of treated-wood waste was estimated to 27% of the deposit of hazardous waste in France. These wastes are incinerated in special incineration plants "installations classées pour la protection de l'environnement". However, incineration produces harmful residues and contaminated gases released into the atmosphere inevitably. In this context, this work aims to develop and implement other ways of energy recovery from treated-wood waste using thermo-chemical processes. For this, the pyrolysis and hydroliquefaction processes were performed for energy recovery from CCB-treated wood waste (copper-chromium-boron) representing 8750 t / year in France. Natural wood were impregnated with salts of CCB in our laboratories according to industrial processing to control the balance of metals in pyrolysis and hydroliquefaction products. A preliminary study was carried out by thermogravimetric analysis in order to determine the temperature range for effective mass degradation of CCB-treated wood. In this temperature range, the experimental parameters of slow pyrolysis have been optimized to concentrate metals in charcoal. Subsequently, a parametric study was conducted by the method of experimental design for the conversion of coal into bio-oil. In addition, the optimization of the conversion hydroliquefaction treated wood into bio-oil was performed. The results show that the metals initially present in the treated wood are divided between the bio-oil and coke whatever the processes energy recovery used (hydroliquefaction / pyrolysis + hydroliquefaction). However, the immediate characteristics of bio-oil and biodiesel are quite similar. The use of catalyst during charcoal conversion improves the quality of the bio-oil but also the energy balance of the process.

Key Words

CCB treated wood, liquefaction, pyrolysis, ATG, catalysts